ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. В. ЗЕЛИНСКИЙ, Н. П. ЕМЕЦ, В. П. КОЛОБКОВ и Л. Г. ПИКУЛИК

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ФЛУОРЕСЦИРОВАТЬ И ФОСФОРЕСЦИРОВАТЬ

Выходы флуоресценции и фосфоресценции являются результатом конкуренции различных переходов возбужденных молекул, вероятность каждого из которых по-разному зависит от структуры молекулы и условий, в которых молекула находится.

Нами исследовалось влияние различных факторов на вероятности переходов возбужденных молекул:

1) r — вероятность перехода с лабильного уровня на метастабильный;

2) q_1 — вероятность перехода с лабильного уровня на основной без излучения;

3) q_2 — вероятность перехода с метастабильного уровня на основной без излучения;

4) π — вероятность перехода с метастабильного уровня на основной с излучением.

Влияние различных факторов на вероятность r перехода с лабильного уровня на метастабильный. Значение r в некоторых случаях оказывается решающим для величины квантового выхода флуоресценции [1]. Ряд фактов говорит о сравнительной устойчивости вероятности излучательного перехода с лабильного уровня на основной p. Поэтому зависимость r от различных факторов можно исследовать путем измерения отношения r/p. Это отношение при отсутствии тушения на метастабильном уровне совпадает с отношением квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции $B_{к.фос}/B_{к.фл}$ [2].

Влияние температуры на r. Повидимому, величина r, как вероятность спонтанного перехода [3], от температуры не зависит.

Таблица 1

Относительные выходы фосфоресценции растворов и паров

Вещество	При —196°	При более высоких температурах
Фенантрен	0,22 в этиловом спирте	0,25 в парах при 300°
Флуоресцеин	0,4 в серной кислоте	0,45 в борной кислоте при 20°

Относительный выход коротковолновой фосфоресценции в парах у фенантрена [4] совпадает с относительными выходом длинноволновой фосфоресценции у него в твердом спиртовом растворе при — 196° (табл. 1). $B_{к.фос}/B_{к.фл}$ остается неизменным и у флуоресцеина при повышении температуры от —196° до +20°.

На постоянство r указывает также неизменность квантовых выходов флуоресценции некоторых фталимидов со значительной величиной r/p при изменении температуры от —196° до +20°.

У 3-ацетиламино-N-метилфталимида в этиловом спирте квантовый выход флуоресценции при +20° и —196° равен 0,1; у 4-ацетиламино-N-метилфталимида при +20° и при —196° он равен 0,7. Примеров зависимости r от температуры мы в настоящее время указать не можем.

Влияние растворителя на r. Примеры, приведенные в табл.1, показывают устойчивость у некоторых соединений величины r и по отношению к изменению среды. Отношения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции фенантрена одинаковы в парах и в твердом растворе. В других случаях отношение $B_{к.\,фос}/B_{к.фл}$ резко зависит от растворителя. В нейтральных и слабо полярных растворителях (*н*-гексан, четыреххлористый углерод, бензол, эфир, хлороформ) у большинства соединений отношение $B_{к.\,фос}/B_{к.фл}$ мало.

В полярных растворителях у многих соединений $B_{к.фос}/B_{к.фл}$ значительно больше, чем в нейтральных. У 3-ацетиламино-N-метилфталимида в бензоле $B_{к.\,фос}/B_{к.фл} = 0{,}33$, в гексане 0,37, в четыреххлористом углероде 0,20, а в метиловом спирте 2,2, в пиридине 3,2. У 3,6-диацетиламино-N-метилфталимида в бензоле и гексане $B_{к.\,фос}/B_{к.фл}$ не больше 0,01, а в бутиловом спирте 0,27, в пиридине 0,17. Однако прямой связи между отношением $B_{к.\,фос}/B_{к.фл}$ и дипольным моментом среды нет (табл. 2).

Особенно возрастает $B_{к.\,фос}/B_{к.фл}$ в растворителях, содержащих в составе своих молекул бром (пропил бромистый, этилен бромистый, бромоформ). У 3-ацетиламино-N-метилфталимида в этилене бромистом $B_{к.\,фос}/B_{к.фл} \geqslant 50$. У 3,6-диацетиламино-N-метилфталимида в бромоформе $B_{к.\,фос}/B_{к.фл} = 0{,}46$, против 0,16 в метиловом спирте и 0,001 в четыреххлористом углероде. При введении в растворы солей иодисто- и бромисто-водородных кислот также наблюдается увеличение $B_{к.\,фос}/B_{к.фл}$. Например, у 3-ацетиламино-N-метилфталимида в метиловом спирте с добавкой иодистого калия значение $B_{к.\,фос}/B_{к.фл} \geqslant 12$, тогда как в метиловом спирте у 3-ацетиламино-N-метилфталимида $B_{к.\,фос}/B_{к.\,фл} = 2{,}2$, у 4-ацетиламино-N-метилфталимида в таком растворе $B_{к.\,фос}/B_{к.фл} = 0{,}60$, против 0,10 в метиловом спирте (см. табл. 2).

Чтобы убедиться в том, что увеличение отношения $B_{к.\,фос}/B_{к.фл}$ обусловлено возрастанием величины r, а не более сильным тушением флуоресценции, были измерены абсолютные квантовые выходы фосфоресценции и флуоресценции при —196°. У 4-ацетиламино-N-метилфталимида в метиловом спирте квантовый выход флуоресценции при добавлении иодистого калия уменьшается в 3,7 раза (от 0,66 до 0,18), выход же фосфоресценции возрастает почти в два раза (от 0,06 до 0,11). У β-ацетиламинонафталина суммарный выход люминесценции при —180° в этиловом спирте и в этиловом спирте с добавкой иодистого калия остается неизменным (0,47 и 0,48 соответственно). Выход флуоресценции при —180° в результате добавления иодистого калия падает от 0,36 до 0,24. Выход фосфоресценции при этом возрастает в три раза — от 0,12 без иодистого калия до 0,24 с иодистым калием. Длительность фосфоресценции при этом снижается (качественные наблюдения). Возрастание выхода фосфоресценции при введении тушителя однозначно указывает на увеличение r. Падение выхода флуоресценции обусловлено в этом случае увеличением вероятности перехода в метастабильное состояние.

Уменьшение τ фосфоресценции при добавлении тушителя свидетельствует о тушении молекул на метастабильном уровне. Следовательно, действительное возрастание r еще больше, чем вычисленное из отношения $B_{к.\,фос}/B_{к.\,фл}$.

Влияние структуры на r. Следует рассматривать отдельно два явления: 1) зависимость r от структуры молекул, отвлекаясь от действия среды, и 2) чувствительность r к воздействию среды в зависимости от структуры.

Мы видели выше, что вероятность перехода с лабильного уровня на метастабильный во многих случаях сильно зависит от природы растворителя. Из приводившихся уже примеров видно, что разные соединения

Таблица 2

Отношения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции в различных средах

$\mu \cdot 10^{18}$*	0	0	0	0,99	1,14	1,15	1,65	1,66	1,67	1,70	1,73	1,75	1,84	2,23	2,73						
Растворитель / Вещество	*n*-Гексан	Бензол	Четыреххлористый углерод	Бромоформ	Эфир	Хлороформ	Изопропиловый спирт	Бутиловый спирт	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Уксусная кислота	Изобутиловый спирт	Вода	Пиридин	Ацетон	Метиловый спирт+KJ	Этиловый спирт+KJ	Полиметилметакрилован пластмасса	Серная кислота	Пропил бромистый	Этилен бромистый
3-Монометилацетиламино-N-метилфталимид			1,6					3,2	13	10	0,52	3	1,95							24,0	
3-Ацетиламино-N-метилфталимид	0,37	0,33	0,20	30	0,72	0,18	3,0	3,5	2,2	3,0	3,6	4,5		8,2	2,1			6,7	0,50	17,5	~50
3-Окси-N-метилфталимид								0,08		0,10											
3,6-Диацетиламино-N-метилфталимид	0,01	0,00	0,000		0,01		0,25	0,27	0,16	0,32	0,11	0,25	0,01	0,17	0,03	1,22	1,75			0,11	
4-Ацетиламино-N-метилфталимид	0,06	0,10	0,000		0,05		0,15	0,12	0,10	0,12	0,22	0,14	0,01	0,04	0,09	0,61	0,82	0,08		0,17	
3-Ацетиламино-6-нитро-N-метилфталимид								0,16		0,37		0,4									
3-Амино-6-нитро-N-метилфталимид								0,49		0,37		0,4									
3-Диметиламино-6-ацетиламино-N-метилфталимид								0,01÷ 0,001		0,01÷ 0,001		0,01÷ 0,001									
4-Окси-N-метилфталимид								0,01÷ 0,001		0,01÷ 0,01		0,01÷ 0,001									
3-Диметиламино-6-амино-N-метилфталимид								0,00		0,000		0,00									
3-Ацетиламино-6-амино-N-метилфталимид	0,00		0,000		0,00		0,000	0,000		0,000		0,000									
3-Амино-N-метилфталимид							0,000	0,000	0,00	0,000		0,000	0,00		0,00	0,11		0,00			
1-Амино-4-нитро-5-бромнафталин									0,06												
α-Ацетил-амино-5-бромнафталин																					
1,4-Диамино-5-бромнафталин									0,08							0,22					
Нафтилендиамин									0,00							0,06					
β-Нафтахинон									0,03							0,30					
α-Оксинафтальдегид									0,05							0,17					
Фенантрен									0,34							4,9					
										0,22							0,4				

* μ — дипольный момент среды.

неодинаково подвержены действию растворителя. Некоторые соединения во всех исследованных растворителях имеют малые значения $B_{к.\,фос}/B_{к.\,фл}$.

У 3-диметиламино-N-метилфталимида, 3-диметиламино-6-нитро-N-метилфталимида, 3-ацетиламино-6-диметиламино-N-метилфталимида, 4-окси-N-метилфталимида, 3-диметиламино-6-амино-N-метилфталимида, 3-ацетиламино-6-амино-N-метилфталимида, парааминобензальдегида, метааминобензойной кислоты, оксихинолина в различных спиртах $B_{к.\,фос}/B_{к.\,фл}$ не превосходит 0,01.

У 4-амино-N-метилфталимида, 3-амино-N-метилфталимида, 3, 6-диамино-N-метилфталимида в широком ряду растворителей (вода, спирты, эфир, ацетон, бензол, *н*-гексан, четыреххлористый углерод, хлороформ, бромоформ, пропил и этилен бромистый, пиридин, уксусная кислота, серная кислота, этиловый спирт, содержащий иодистый калий) $B_{к.\,фос}/B_{к.\,фл}$ не превосходит 0,01 (табл. 3).

Таблица 3

Примеры веществ с малым τ/p в различных средах

Вещество	Растворитель											
	Вода	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Изопропиловый спирт	Бутиловый спирт	Изобутиловый спирт	Эфир	Ацетон	*н*-Гексан	Четыреххлористый углерод	Полиметилметакриловая пластмасса	Этиловый спирт, содержащий иодистый калий
3-Диметиламино-6-амино-N-метилфталимид			0,000		0,00	0,00						
4-Амино-N-метилфталимид			0,000		0,000	0,000						0,00
3,6-Диамино-N-метилфталимид			0,000		0,000	0,000						0,00
3-Амино-N-метилфталимид	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00	<0,01
3-Ацетиламино-6-амино-N-метилфталимид			0,000	0,000	0,000	0,000						

У другой группы соединений $B_{к.\,фос}/B_{к.\,фл}$ колеблется в очень широких пределах.

У 3-монометилацетиламино-N-метилфталимида $B_{к.\,фос}/B_{к.\,фл}$ изменяется от 0,52 в серной кислоте до 12,8 в метиловом спирте, у 3-ацетиламино-N-метилфталимида — от 0,20 в четыреххлористом углероде до значения $\geqslant 50$ в этилене бромистом, у 3, 6-диацетиламино-N-метилфталимида — от 0,001 в четыреххлористом углероде до 0,46 в бромоформе и 1,75 в этиловом спирте, содержащем иодистый калий (см. табл. 2), у нафтилендиамина — от 0,03 до 0,30 (см. табл. 2).

Влияние различных факторов на вероятность q_2 безизлучательного перехода с метастабильного уровня на основной. На основании неизменности τ фосфоресценции у различных, но близких по структуре соединений в разных средах можно считать установленным, что при температуре жидкого воздуха тушение фосфоресценции не зависит от температуры [1, 3]. Это заключение не распространяется на среды, являющиеся тушителями флуоресценции, где обнаруживается не зависящее от температуры тушение фосфоресценции. Температурное тушение фосфоресценции ряда органических соединений очень мало. Некоторые из них обнаруживают фосфоресценцию даже при 350° [4].

Фосфоресценция фталимидов и некоторых других производных бензола [5] более подвержена температурному тушению.

Нами был исследован ряд производных фталимида в большом наборе сред, остающихся твердыми выше 0°: бромоформ, этилен бромистый, уксусная кислота, полиметилметакриловая пластмасса, поливиниловый спирт, сахар, борная кислота, целлофан, ацетилцеллюлоза, микропористое стекло, окись алюминия, силикагель, монохлоруксусная кислота, трихлоруксусная кислота, ортофосфорная кислота, метафосфорная кислота, ментол, бензол. Ни в одной из использованных сред, ни у одного из исследованных фталимидов при температуре выше 0° фосфоресценция не была обнаружена. Температурное тушение фосфоресценции в этих средах также происходит с меньшей вероятностью, чем температурное тушение флуоресценции.

Фталимиды в случае отсутствия тушения на метастабильном уровне имеют τ фосфоресценции порядка 1 сек. Положим, что вероятность излучательного перехода с лабильного уровня на основной имеет значение 10^8 сек$^{-1}$. Если выход фосфоресценции вследствие температурного тушения уменьшился в 100 раз, а выход флуоресценции—на 1%, вероятность температурного тушения флуоресценции все же превосходит вероятность температурного тушения фосфоресценции в 10^4 раз. Аналогичное явление наблюдается и в случае других видов тушения.

Как показал Б. Я. Свешников, вероятность тушения излучения с метастабильных состояний посторонними примесями значительно меньше вероятности тушения флуоресценции [6]. К такому же результату приводит анализ данных о концентрационном тушении фосфоресценции [6] и тушении кислородом [7].

Одной из основных причин температурного тушения фосфоресценции является изменение состояния среды, определяемое температурой.

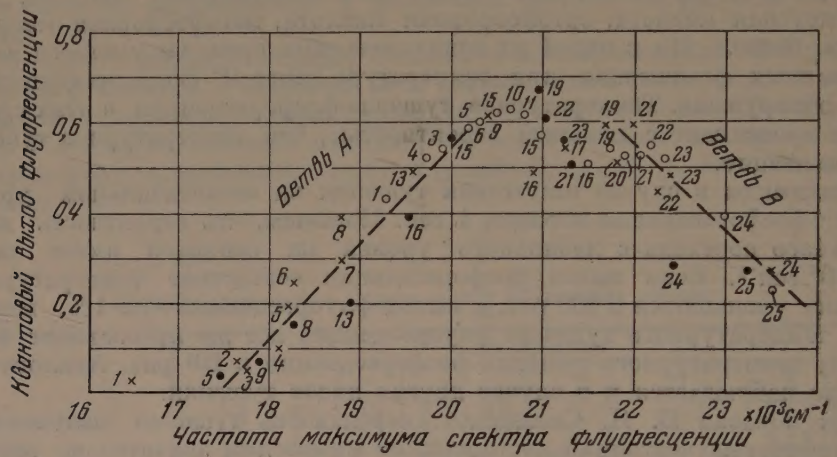
Как показали Свешников и Дикун [5], тушение фосфоресценции средой зависит прежде всего от вязкости среды, природа которой при этом имеет второстепенное значение. Следовательно, температура может быть причиной тушения фосфоресценции, как фактор, изменяющий вязкость среды.

Однако можно показать, что существует и чисто температурное тушение фосфоресценции. У ряда фталимидов тушение фосфоресценции в различных средах начинается приблизительно при одном значении температуры, определенном для каждого вещества. Например, у 3-ацетиламино-N-метилфталимида уменьшение $B_{\text{к.фос}}$ начинается с температуры —180° почти во всех средах. Кроме того, во всех средах у всех исследованных фталимидов фосфоресценция тушится уже к 0°. Мало вероятно, чтобы жесткость столь различных сред, среди которых имеются пластмассы, стеклообразные, кристалллические вещества, изменялась с температурой одинаково. Поэтому одинаковое изменение q_2 с температурой у производных фталимида в различных средах нельзя приписать одинаковому изменению жесткости. Повидимому, у фталимидов в твердых средах возрастание q_2 при увеличении температуры обусловлено в основном внутримолекулярными процессами. Аналогичный вывод следует из данных Пятницкого [8], исследовавшего производные бензола в кристаллическом виде, где ход изменения q_2 с температурой явно не обусловлен изменением жесткости

Влияние различных факторов на вероятность q_1 безизлучательного перехода с лабильного уровня на основной. Влияние температуры, растворителя и структуры люминесцирующих веществ на q_1 в литературе освещено мало. Обычно рассматривают действие этих факторов на выход флуоресценции. Здесь мы остановимся на влиянии перечисленных факторов на q_1 у некоторых производных фталимида.

Нами было обнаружено, что у фталимидов, выходы флуоресценции которых сильно зависят от растворителя, существует связь между кван-

товым выходом флуоресценции раствора и положением полосы флуоресценции (рисунок). Как видно из рисунка, у родственных соединений влияние особенностей структуры отодвигается на второй план. Не является специфичным и действие растворителя. Если в нескольких растворителях у данного вещества спектры флуоресценции одинаковы, то одинаковы и квантовые выходы. Таким образом, определяющее влияние



Зависимость выходов флуоресценции растворов производных фталимида от положения их полосы флуоресценции. Растворители: *1* — вода, *2* — глицерин, *3* — уксусная кислота, *4* — масляная кислота, *5* — метиловый спирт, *6* — этиловый спирт, *7* — циклогексанол, *8* — нониловая кислота, *9* — бутиловый спирт, *10* — изобутиловый спирт, *11*— изопропиловый спирт, *12* — уксусный ангидрид, *13* — уксусно-этиловый эфир, *14* — хинолин, *15* — пиридин, *16* — ацетон, *17* — хлороформ, *18* — α-хлорнафталин, *19* — диоксан, *20* — анизол, *21* — диэтиловый эфир, *22* — хлорбензол, *23* — бензол, *24* — четыреххлористый углерод, *25* — *н*-гексан; × — 4-амино-N-метилфталимид, • — 4-метиламино-N-метилфталимид, ○ — 3-амино-N-метилфталимид

на выход флуоресценции оказывает расстояние между основным и возбужденным уровнями.

В общем случае кривая зависимости выхода флуоресценции от положения полосы флуоресценции состоит из двух ветвей — *A* и *B*. Из этого следует заключить, что имеют место по меньшей мере два различных процесса дезактивации, вероятности которых по-разному зависят от расстояния между основным и возбужденным уровнями.

Нами было найдено, что ветвь *A* определяется зависимостью выхода флуоресценции от температуры (при —196° квантовые выходы у систем, приходящихся на эту ветвь, становятся почти равными [9]).

Поскольку, как было показано выше, вероятность r перехода в метастабильное состояние от температуры не зависит, ветвь *A*, очевидно, обязана своим происхождением изменению q_1. Так как при —196° в пределах ветви *A* квантовый выход флуоресценции не зависит от растворителя, следует считать, что само по себе положение полосы флуоресценции не влияет на величину q_1.

Явление уменьшения выхода флуоресценции при смещении полосы флуоресценции в длинноволновую сторону можно было предсказать на основе ранее развитых представлений. Одно из предложенных объяснений температурного тушения флуоресценции заключается в следующем. Возбужденная молекула имеет вероятность достичь энергии, соответствующей пересечению потенциальных кривых основного и возбужденного состояний. При этом должен наступить безизлучательный переход в основное состояние. Вероятность этого перехода, очевидно, возрастает при повыше-

нии температуры. При сближении основного и возбужденного уровней точка пересечения потенциальных кривых смещается так, что для осуществления безизлучательного перехода достаточно достижения более низких колебательных уровней.

Относительно процесса тушения, обусловливающего появление ветви B, мы в настоящее время не можем высказаться достаточно определенно. Упомянем только, что имеется ряд фактов, позволяющих предполагать, что усиление тушения флуоресценции при смещении спектра в коротковолновую сторону происходит не в результате увеличения q_1, а в результате возрастания вероятности r перехода в метастабильное состояние с последующим температурным тушением на метастабильном уровне.

Отметим, что при отсутствии тушения на метастабильном уровне сравнительно легко определить, в какой мере в процессе дезактивации участвуют те или иные безизлучательные переходы. Решение этого вопроса становится более затруднительным, если при температуре исследования тушение на метастабильном уровне имеет место.

Цитированная литература

1. Зелинский В. В., Колобков В. П., ДАН СССР, **101**, 241 (1955).
2. Свешников Б. Я., Изв. АН СССР, Серия физич., **13**, 67 (1949).
3. Свешников Б. Я., Диссертация. — ФИАН, М., 1951.
4. Дикун П. П., Труды ГОИ, Сессия, посвященная памяти акад. С. И. Вавилова.— Оборонгиз, М., 1953.
5. Свешников Б. Я., Дикун П. П., ДАН СССР, **60**, 571 (1948).
6. Свешников Б. Я., ДАН СССР, **60**, 791 (1948).
7. Карякин А. В., ЖФХ, **23**, 1332 (1949).
8. Пятницкий Б. А., ДАН СССР, **62**, 59 (1948); Пятницкий Б. А., ДАН СССР, **68**, 281 (1949); Пятницкий Б. А., Винокурова Т. П., ДАН СССР, **68**, 483 (1949).
9. В. В. Зелинский, В. П. Колобков, ДАН СССР, **106**, 1042 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. Л. ЕРМОЛАЕВ

СЕНСИБИЛИЗОВАННАЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ С ТРИПЛЕТНОГО УРОВНЯ НА ТРИПЛЕТНЫЙ)

В опубликованных ранее статьях А. Н. Теренина и автора [1, 2] было описано новое явление переноса электронной энергии возбуждения в замороженных растворах от молекул, находящихся на триплетном уровне, к невозбужденным молекулам с переводом их на фосфоресцентный (триплетный) уровень. Этот процесс, названный сенсибилизованной фосфоресценцией, проявляется в том, что видимый спектр фосфоресценции нафталина в спиртовом растворе при —180° можно возбудить ртутными линиями у 3660 Å в области спектра, где сам нафталин не поглощает [3], если добавить в раствор бензальдегид или бензофенон, поглощающие возбуждающий свет. В дальнейшем это явление было обнаружено нами у ряда новых объектов (табл. 1). Для любой бинарной комбинации вещества из верхней половины таблицы с веществом из нижней половины таблицы нами наблюдался перенос энергии возбуждения от молекул донора к молекулам акцептора при возбуждении только первых. Наличие такого переноса устанавливалось не только по присутствию полос фосфоресценции акцептора в спектре свечения, но и по сокращению времени жизни молекул донора в метастабильном состоянии в присутствии акцептора. Для карбазола и дифениламина в качестве доноров перенос удалось установить только последним методом [4].

Таблица 1

Вещество	Триплетный уровень, $см^{-1}$	τ_0 фосф., сек	Длинноволновая граница поглощения, $см^{-1}$
Доноры энергии			
Бензальдегид	25200	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	26750
Бензофенон	24200	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	26000
Ацетофенон	25850	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$	27500
Этилфенилкетон	—	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	27500
о-Оксибензальдегид	24600	—	26000
Бензоин	25650	$2—4 \cdot 10^{-3}$	28000
Дифениламин	25200*	1,85	31000
Карбазол	24480*	7,25	29500
Акцепторы энергии			
Нафталин	21250	2,3	31000
Дифенил	22800	4,4	34000
α-Метилнафталин	21200*	—	30500
α-Хлорнафталин	20700*	0,30	—

В табл. 1 приведены также значения величин энергий электронных переходов с триплетного уровня на основной и времена жизни молекул в триплетном состоянии. Из табл. 1 видно, что во всех случаях безизлучательного переноса выполняется необходимое условие, чтобы электронный уровень молекулы, отдающей энергию, был выше электронного уровня молекулы-акцептора ($T_D > T_A$).

Одним из возражений, которое можно выдвинуть против объяснения явления сенсибилизованной фосфоресценции безизлучательным переносом энергии, является предположение об особом воздействии ароматических альдегидов и кетонов на нафталин, дифенил и другие акцепторы,

* Данные взяты из работы [5].

которое сопровождается снятием запрета и разрешением перехода из основного синглетного на триплетный уровень с появлением соответствующего поглощения в области возбуждающей линии 3660 Å. Если принять это объяснение, то следует одновременно ожидать изменения спектров фосфоресценции участников переноса и сильного сокращения τ фосфоресценции акцепторов — нафталина, дифенила и др., как соответствующей обратному переходу с триплетного на основной уровень. Тождественность сенсибилизованного и нормально возбужденного спектров фосфоресценции нафталина и дифенила была показана фотографически в работах А. Н. Теренина и автора [1, 2].

Для окончательного решения вопроса нами было измерено время затухания послесвечения нафталина и дифенила в спирте при —180° в случае возбуждения в собственной полосе поглощения (область спектра короче 3200 Å) и в случае сенсибилизованной фосфоресценции — в присутствии бензальдегида и бензофенона при возбуждении ртутными линиями у 3660 Å.

Таблица 2

Акцепторы	τ (сек) фосф., возбужд. 3130 Å	τ (сек) сенсибилизованной фосф., возбужд. 3660 Å в присутствии	
		бензальдегида	бензофенона
Нафталин	2,3	2,3	2,3
Дифенил	4,4	4,1	4,6

Результаты измерений сведены в табл. 2, из которой видно, что время жизни нафталина и дифенила в триплетном состоянии одно и то же в пределах погрешности опыта как в случае обычной фосфоресценции, так и в случае сенсибилизованного свечения. Следовательно, возможность объяснения явления образованием ассоциированных пар донора с акцептором и снятием запрета интеркомбинации между основным и фосфоресцентным уровнем следует отвергнуть.

Чтобы лучше представить себе явление, изобразим схему электронных уровней молекул, участвующих в переносе. На рис. 1 слева изображены основной S_A, флуоресцентный S_A^* и нижний триплетный уровень T_A акцептора, справа — то же для донора энергии; прямыми линиями обозначены переходы, связанные с излучением или поглощением кванта света, волнистыми — обозначены безизлучательные переходы. Введем следующие обозначения для вероятностей переходов: $p(C_A)$ — вероятность безизлучательного переноса, являющаяся функцией концентрации акцептора; π и r — вероятности переходов с триплетного уровня сенсибилизатора на основной уровень с излучением и без излучения; ρ и q — соответственно вероятности излучательного и безизлучательного переходов с фосфоресцентного уровня в акцепторе. Переход с T_A на T_D (рис. 1) не осуществляется, так как разность между их энергиями (8,4 ккал моль$^{-1}$) слишком велика для того, чтобы быть восполненной за счет тепловой энергии при температуре опыта (—180°).

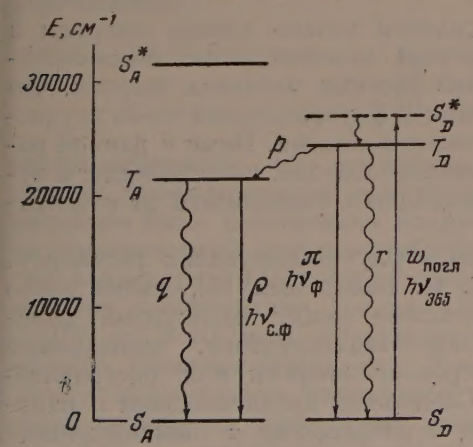


Рис. 1. Схема электронных уровней молекул акцептора и донора энергии при сенсибилизованной фосфоресценции (для пары: бензофенон* + нафталин)

Составляя для числа возбужденных молекул того и другого сорта дифференциальные уравнения и решая их, мы получим выражения для числа молекул, находящихся в триплетном состоянии. Переходя к интен-

сивностям I_A и I_D для стационарных условий возбуждения, получим следующее выражение для их отношения:

$$\frac{I_A}{I_D} = \frac{p(C_A)\rho}{\pi(\rho+q)},$$

в котором только $p(C_A)$ зависит от концентрации молекул акцептора C_A. Величину $\frac{I_A}{I_D}$ назовем относительным выходом сенсибилизованной фосфоресценции. Другой величиной, связанной с вероятностью безизлучательного переноса энергии простым соотношением и легко определяемой экспериментально, является выражение

$$\frac{\tau_0 - \tau}{\tau} = \frac{p(C_A)}{r+\pi},$$

где τ_0 — время затухания люминесценции донора энергии, когда переноса нет, а τ — время затухания при наличии переноса с вероятностью $p(C_A)$.

Таким образом, для определения величины вероятности переноса энергии между донором

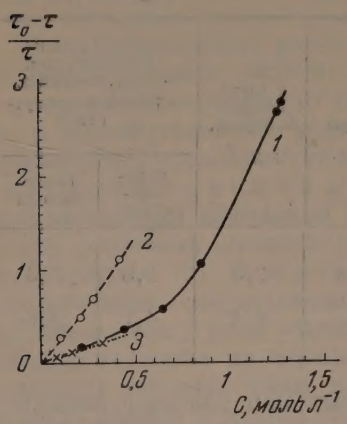


Рис. 2. Сокращение времени затухания свечения донора в присутствии акцептора: *1* — бензофенон* + + α-метилнафталин, *2* — карбазол* + нафталин, *3* — бензальдегид* + нафталин

и акцептором необходимо определить относительный выход, время затухания, а также тушение фосфоресценции донора акцептором для различных концентраций компонентов.

Возможность избирательного возбуждения только донора энергии и полное отсутствие реабсорбции и вторичной люминесценции обеспечивают более точное количественное изучение явления переноса энергии, что не осуществимо в случае сенсибилизованной флуоресценции из-за трудности учета доли реабсорбции и работы с тонкими слоями. Нами в данной работе были проведены измерения относительного выхода, сокращения τ и тушения при сенсибилизованной фосфоресценции в зависимости от концентрации компонентов.

При резонансной миграции энергии в флуоресцирующих растворах, согласно представлениям, развитым С. И. Вавиловым [6], имеют место два процесса: 1) резонансное взаимодействие между молекулами, зависящее от времени, и 2) статистическое взаимодействие, приводящее к мгновенному после возбуждения переносу энергии или растрачиванию энергии на тепловые колебания. Следствием предположения о наличии первого процесса является вывод о сокращении τ люминесценции вещества, отдающего энергию. Таким образом, сокращение τ доноров энергии в нашем случае указывало бы на резонансную природу явления сенсибилизованной фосфоресценции. Нам удалось показать на примере систем бензальдегид* + нафталин, бензофенон* + нафталин, бензофенон* + α-метилнафталин, карбазол* + нафталин и др., что присутствие акцептора уменьшает время жизни донора энергии в фосфоресцентном состоянии. Измерения τ производились на осциллографическом фосфороскопе системы Н. А. Толстого и П. П. Феофилова [7]*.

* Возможность произвести измерения на осциллографическом фосфороскопе была нам любезно предоставлена В. А. Архангельской.

На рис. 2 (кривая *1*) представлена величина $\frac{\tau_0 - \tau}{\tau}$ для свечения донора-бензофенона в зависимости от концентрации акцептора α-метилнафталина. Эта величина пропорциональна отношению вероятности переноса энергии к первоначальной вероятности перехода с фосфоресцентного на нормальный уровень в молекуле бензофенона. Как видно из рис. 2, эта величина растет приблизительно линейно с увеличением концентрации акцептора энергии в области концентраций последнего, меньших 0,2 моль $л^{-1}$; далее сокращение τ идет быстрее. На том же рис. 2 показана зависимость величины $\frac{\tau_0 - \tau}{\tau}$ для послесвечения карбазола (кривая *2*) и бензальдегида (кривая *3*) от концентрации акцептора нафталина. Интересно, что для случая переноса энергии от различных доноров, указанных в табл. 1, к α-метилнафталину, присутствующему в концентрации 0,4 моль $л^{-1}$, величина относительной вероятности безизлучательного переноса $\frac{\tau_0 - \tau}{\tau} = \frac{p(C_A)}{r + \pi}$ сохраняет один порядок величины, в то время как τ_0 меняется на три порядка: от $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ для бензальдегида до 7,00 сек для карбазола.

Надо заметить, что при измерениях на осциллографическом фосфороскопе τ ароматических альдегидов и кетонов в присутствии акцептора нами наблюдались отклонения от экспоненциального затухания свечения донора. Вопрос об отклонениях от экспоненциальности затухания свечения при переносе энергии в вязких растворах был недавно теоретически разобран М. Д. Галаниным [8]. В случае свечения раствора одного бензофенона или бензальдегида, когда затухание экспоненциально, на экране осциллографа мы можем получить хорошую прямую. В случае присутствия α-метилнафталина и, следовательно, при наличии переноса энергии, нам не удавалось добиться хорошего спрямления.

Кроме того, нами определялась вероятность переноса энергии от бензофенона к нафталину по относительному выходу сенсибилизованной фосфоресценции:

$$\frac{I_A}{I_D} = \frac{p(C_A) \cdot \rho}{\pi(\rho + q)},$$

определявшемуся из отношения площадей квантовых спектральных кривых фосфоресценции акцептора и донора энергии (рис. 3). Предварительно было исследовано влияние концентрации допора (бензофенона) на относительный выход сенсибилизованной фосфоресценции при постоянной концентрации акцептора (нафталина). Измерения показали, что изменение концентрации донора — бензофенона в растворе в 100 раз от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ моль $л^{-1}$ незначительно влияет на выход сенсибилизованного свечения нафталина. Независимость выхода от концентрации донора противоречит возможному предположению о необходимости для переноса энергии образования комплексов бензофенона с нафталином, по аналогии с сенсибилизацией свечения в комплексах, обнаруженной Рейдом [9].

На величину $\frac{I_A}{I_D}$ сильно влияет изменение концентрации акцептора — нафталина. Результаты данных измерений приведены на рис. 4, где по оси абсцисс отложена молярная концентрация акцептора (нафталина), а по оси ординат $\frac{I_A}{I_D}$ (кривая *1*), $\frac{\tau_0 - \tau}{\tau}$ (кривая *2*) и $\frac{I_0 - I}{I}$ (кривая *3*) для бензофенона в качестве допора. Из рис. 4 видно, что тушение, как и в случае сенсибилизованной флуоресценции и тушения посторонними

поглощающими веществами, развивается значительно быстрее, чем сокращение τ и увеличение относительного выхода. Этот факт говорит в пользу наличия процессов мгновенного тушения в случае переноса энергии между триплетными уровнями.

Из работ Мак Клюра и сотрудников [10] известна величина квантового выхода фосфоресценции бензофенона в ЕРА при —180°, равная 0,86. Это дает возможность определить абсолютный квантовый выход сенсибилизован-

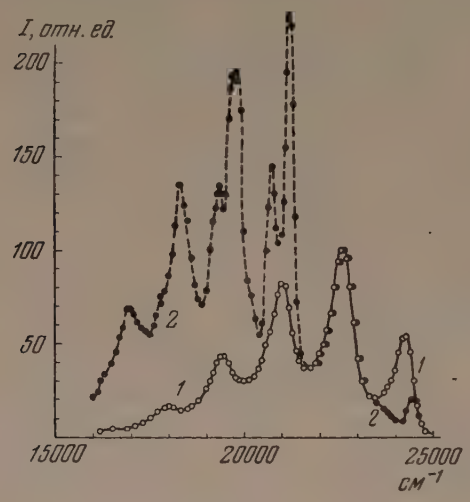


Рис. 3

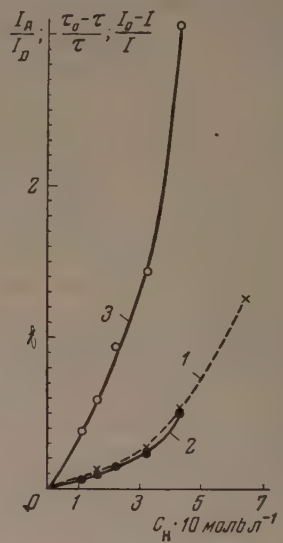


Рис. 4

Рис. 3. Спектры люминесценции растворов в смеси эфира и этилового спирта (1 : 2) при —190°, возбуждение 3660 Å: *1* — бензофенон ($C_б = 2 \cdot 10^{-2}$ моль л$^{-1}$), *2* — бензофенон* + нафталин ($C_б = 2 \cdot 10^{-2}$ моль л$^{-1}$, $C_н = 6{,}4 \cdot 10^{-1}$ моль л$^{-1}$)

Рис. 4. Относительный выход I_A/I_D (кривая *1*), сокращение времени жизни донора $\frac{\tau_0 - \tau}{\tau}$ (кривая *2*) и тушение фосфоресценции донора $\frac{I_0 - I}{I}$ (кривая *3*) при сенсибилизованной фосфоресценции для пары: бензофенон* + нафталин. Возбуждение 3660 Å; $t = -190°$; растворитель — эфир + этиловый спирт (1 : 2)

ного свечения нафталина: для концентрации последнего $3{,}2 \cdot 10^{-1}$ моль л$^{-1}$ выход равен 0,11, что даже несколько выше его значения для фосфоресценции нафталина при возбуждении в собственной полосе поглощения (0,095) [10].

Рассмотренные нами факты показывают, что явление сенсибилизованной фосфоресценции, несомненно, связано с безизлучательным переносом энергии электронного возбуждения между триплетными уровнями. Механизм этого явления, повидимому, аналогичен переносу между флуоресцентными уровнями. Однако, как было указано в обзоре А. Н. Теренина и автора [9], проявляется и специфически квантовая сторона явления, так как перенос происходит только тогда, когда сохраняется неизменным суммарный спин компонентов (правило Вигнера).

Настоящая работа выполнялась под непосредственным руководством А. Н. Теренина, которому автор приносит свою глубокую благодарность. Автор сердечно благодарит также Б. Я. Свешникова за ряд ценных замечаний при обсуждении работы.

Цитированная литература

1. Теренин А. Н., Ермолаев В. Л., ДАН СССР, 85, 547 (1952).
2. Ермолаев В. Л., Теренин А. Н., в Сб. «Памяти С. И. Вавилова», стр. 137.— Изд. АН СССР, М., 1952.

3. Блюменфельд Л. А., ЖФХ, **24**, 838 (1950).
4. Ермолаев В. Л., ДАН СССР, **102**, 925 (1955).
5. Lewis G., Kasha M., J. Amer. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944).
6. Вавилов С. И., ЖЭТФ, **13**, 13 (1943); Собр. соч., т. 2, стр. 490.— Изд. АН СССР, М., 1952.
7. Толстой Н. А., Феофилов П. П., УФН, **41**, 44 (1950).
8. Галанин М. Д., ЖЭТФ, **28**, 485 (1955).
9. Теренин А. Н., Ермолаев В. Л., УФН, 58, 37 (1956).
10. Gilmore E. H., Gibson G. E., McClure D. S., J. Chem. Phys., **20**, 829 (1952); **23**, 399 (1955).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ В. Л. ЕРМОЛАЕВА

А. Н. Севченко Наблюдали ли Вы поглощение с нормального уровня на триплетный и с триплетного на более высокие?

В. Л. Ермолаев. Поглощение с основного уровня на триплетный в наших условиях не наблюдалось. Спектр $T^* \rightarrow T$-поглощения акцептора нафталина был нами измерен, он совпал с литературными данными.

А. Н. Теренин. Явление сенсибилизованной фосфоресценции имеет все черты индуктивного механизма, хотя совершается между оптически запрещенными переходами. Запрет здесь, очевидно, снижается тем, что система не меняет свой суммарный спин; по правилу Вигнера, такие переходы имеют достаточно большую вероятность.

Г. А. Сивкова. Нами изучалась зависимость начальной интенсивности сенсибилизованного свечения основного вещества при различных концентрациях сенсибилизатора. С ростом концентрации интенсивность увеличивается, достигает насыщения и затем следует быстрый спад. Наблюдались также отклонения от экспоненциальности затухания, максимальные при наибольших вероятностях переноса.

В. Л. Ермолаев. Явление спада интенсивности сенсибилизованного свечения при высоких концентрациях акцептора связано с существованием, наряду с переносом, сильного тушения фосфоресценции донора акцептором.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

П. А. ТЕПЛЯКОВ и Б. А. ПЯТНИЦКИЙ

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОСФОРЕСЦЕНЦИЮ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Введение

Явление концентрационного тушения фосфоресценции было изучено С. И. Вавиловым и А. А. Шишловским [1] для твердых сахарных растворов, В. Л. Левшиным и Л. А. Винокуровым [2] для борных фосфóров. Обнаруженное ими заметное возрастание показателя затухания фосфоресценции и уменьшение начальной интенсивности свечения при увеличении концентрации активатора истолковано как тушение свечения молекул во время их пребывания в метастабильном состоянии. Однако Льюис, Липкин и Магель [3] сделали заключение о невозможности обмена энергией между невозбужденными и метастабильными состояниями молекул в органолюминофорах. Б. Я. Свешников [4] обнаружил уменьшение длительности фосфоресценции при увеличении концентрации активатора у борных фосфóров, сахарных леденцов и спиртовых растворов бензола при температуре жидкого воздуха. Наличие концентрационного тушения фосфоресценции твердых спиртовых растворов бензола и его производных отмечается О. Г. Зиновьевой [5], П. П. Дикуном, А. А. Петровым, Б. Я. Свешниковым [6]. По вопросу о влиянии растворителя имеются данные, свидетельствующие о том, что изменение растворителя сравнительно мало меняет основные характеристики метастабильного уровня. Наряду с этим в работах А. Н. Теренина [7], Б. А. Пятницкого [8] и О. Г. Зиновьевой [5] показано изменение длительности метастабильного состояния и начальной интенсивности свечения при переходе от растворов к чистым веществам, от спиртовых растворов к водным и от полярных растворителей к неполярным.

В данной статье фотоэлектрическим методом, разработанным Б. А. Пятницким [9], при температуре жидкого кислорода исследовано затухание фосфоресценции и длительность метастабильного состояния молекул десяти ароматических кислот и двух фенолов в различных растворителях и при различной концентрации. В качестве растворителей применялись очищенные этиловый спирт, ацетон, диэтиловый эфир, вода и четыреххлористый углерод. Концентрация изменялась во всех случаях, как правило, от $5 \cdot 10^{-1}$ M до $5 \cdot 10^{-4}$ M.

1. Влияние концентрации

Как видно из приведенных рис. 1—3*, изменение концентрации влияет на длительность метастабильного состояния τ и начальную интенсивность свечения I_0.

Экспоненциальный закон затухания был получен как в кристаллическом состоянии, так и при различных концентрациях во всех растворителях при фосфоресценции бензойной, галловой, коричной, салициловой, n-аминобензойной и антраниловой кислот, гидрохинона, резорцина. Для

* На всех рисунках кривые отсчитываются от произвольного момента времени. Одно деление на оси абсцисс соответствует 2 сек.

коричной, гидрокоричной и салициловой кислот в спирте имеется влияние концентрации на длительность метастабильного состояния.

Для жидких растворов красителей С. И. Вавиловым получена простая формула, представляющая первое линейное приближение и устанавливающая зависимость между длительностью метастабильного состояния τ и концентрацией C. Она имеет вид:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + C\frac{1}{K}. \qquad (1)$$

Формула (1) оказалась применимой к спиртовым растворам коричной кислоты и ацетоновым растворам антраниловой кислоты и не применимой к спиртовым растворам салициловой и гидрокоричной кислот. Для остальных ароматических соединений во всех растворителях и для гидрокоричной, антраниловой кислот в других растворителях результаты показали отсутствие концентрационного тушения молекул на метастабильном уровне, т. е. длитель-

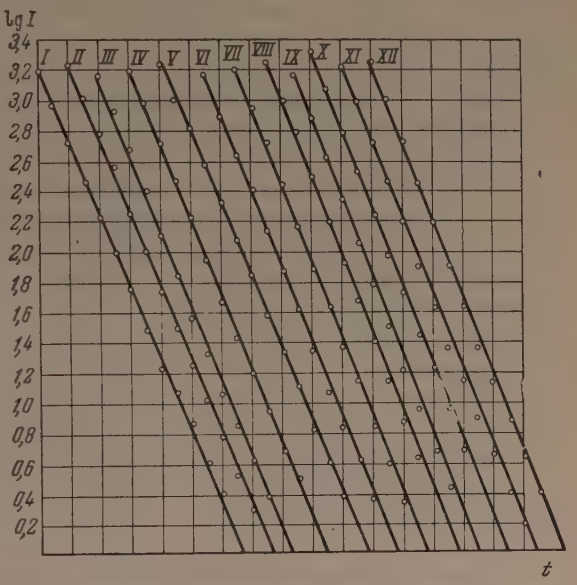


Рис. 1. Кривые затухания фосфоресценции галловой кислоты в спирте при концентрациях: *I* — 0,5 *M*; *II* — 0,25 *M*; *III*—0,1 *M*; *IV*—0,075 *M*; *V* — 0,05 *M*; *VI* — 0,025 *M*; *VII* — 0,01 *M*; *VIII* — 0,0075 *M*; *IX* — 0,005 *M*; *X* — 0,0025 *M*; *XI* — 0,001 *M*; *XII* — 0,0005 M

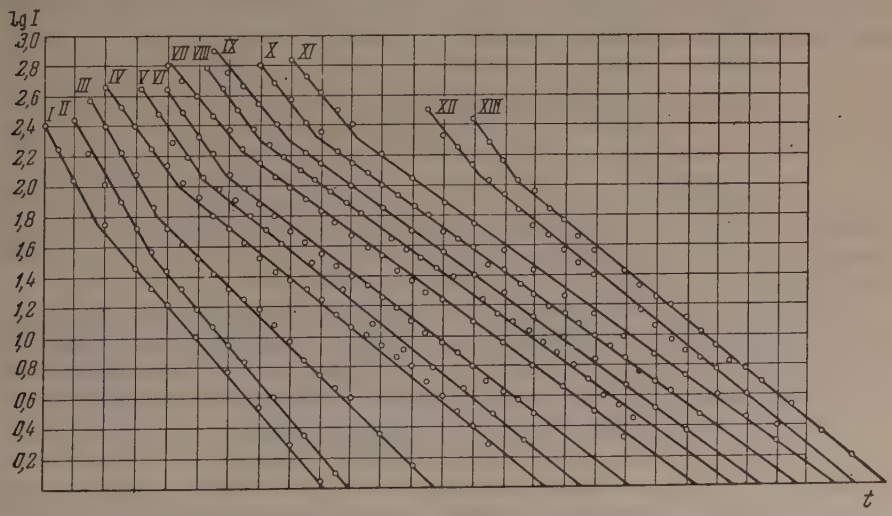


Рис. 2. Кривые затухания фосфоресценции гидрокоричной кислоты в спирте при концентрациях: *I* — 0,75 *M*; *II* — 0,5 *M*; *III* — 0,25 *M*; *IV* — 0,1 *M*; *V* — 0,075 *M*; *VI* —0,05 *M*; *VII* — 0,25 *M*; *VIII* — 0,01 *M*; *IX* — 0,0075 *M*; *X* — 0,005 *M*; *XI* — 0,0025 *M*; *XII* — 0,001 *M*; *XIII* — 0,0005 *M*

ность метастабильного состояния для каждого соединения во всем интервале концентраций оставалась постоянной величиной.

Анализируя значения начальной интенсивности свечения при различных концентрациях, отмечаем следующее: для алкогольных раство-

ров галловой, сульфобензойной, коричной кислот при изменении кон центрации начальная интенсивность свечения не изменяется. Этот факт характеризующий отсутствие концентрационного тушения на метаста бильном уровне в момент прекращения возбуждения, вероятно, може говорить и об отсутствии концентрационного изменения поглощения воз буждающего света.

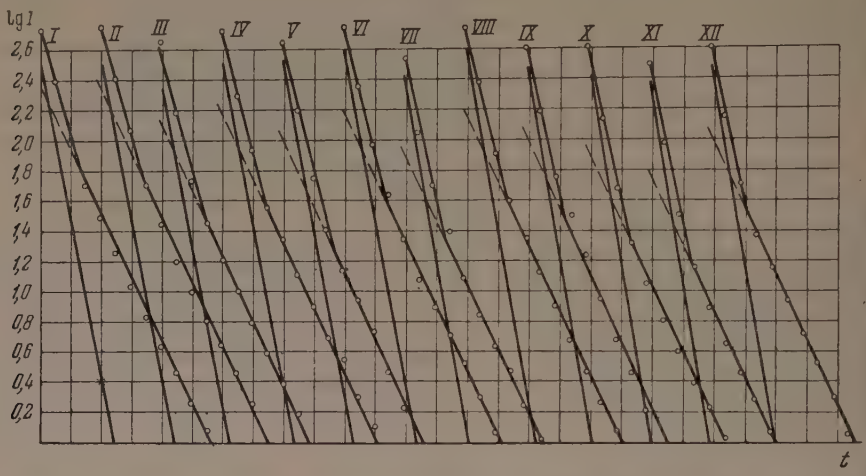


Рис. 3. Кривые затухания фосфоресценции сульфобензойной кислоты в спирте при концентрациях: *I* — 0,5 *M*; *II* — 0,25 *M*; *III* — 0,1 *M*; *IV* — 0,075 *M*; *V* — 0,05 *M*; *VI* — 0,025 *M*; *VII* — 0,01 *M*; *VIII* — 0,0075 *M*; *IX* —0,005 *M*; *X* — 0,0025 *M*; *XI* — 0,001 *M*; *XII* — 0,0005 *M*

Для растворов других соединений значение начальной интенсивности с изменением концентрации не остается постоянной величиной. Влияние концентрации на начальную интенсивность свечения удовлетворительно описывается следующими эмпирическими формулами:

$$I_{0C} = B \cdot c^{\beta}, \qquad (2$$

$$I_{0C} = A \cdot c^{-\gamma}, \qquad (3$$

где I_{0C} — начальная интенсивность свечения при соответствующей концентрации C; B и A — постоянные, β и γ — соответственно показатель увеличения начальной интенсивности свечения и показатель тушения на метастабильном уровне.

Последние формулы получены в условиях полного насыщения, но без учета возможного изменения поглощения возбуждающего света. Они справедливы в случае отсутствия концентрационного изменения поглощательной способности и в случае линейной зависимости коэффициента поглощения возбуждающего света от концентрации.

Для растворов некоторых кислот установлены отклонения от экспоненциального закона. Для гидрокоричной кислоты в спирте, бромбензойной кислоты в спирте, ацетоне, воде, эфире закон затухания может быть представлен в виде суммы двух экспонент

$$I = I_{01} e^{-\alpha_1 t} + I_{02} e^{-\alpha_2 t}, \qquad (4$$

где I_{01} и I_{02} — соответственно начальные интенсивности кратковременного и длительного свечения, α_1 и α_2 — вероятности переходов с метастабильного уровня для кратковременного и длительного свечения.

На рис. 3 для спиртовых растворов сульфобензойной кислоты пре

ведено разложение затухания фосфоресценции на две экспоненты в соответствии с формулой (4).

2. Влияние растворителя

Результаты, касающиеся влияния растворителя на среднюю длительность метастабильного состояния, даны в таблице. В ней для некоторых соединений в кристаллическом состоянии (со значком*) используются данные Б. А. Пятницкого [8], а для салициловой кислоты в воде и галловой

Длительность метастабильного состояния τ, сек

Вещество	Растворитель					Кристалл. состояние
	спирт	ацетон	эфир	вода	CCl_4	
Бензойная кислота	1,9	2,1	1,8	2,5	2	2,2*
Фталевая »	2	1	2,2	1,5	1,37	0,99*
Салициловая »	1,8	1,8	1,8	1,6	1,8	1,2*
Галловая »	1,8	1,82		1,8	1,6	1,5*
Коричная »	1,8					1,9*
Гидрокоричная кислота	5,3	2,1				3,7
n-Аминобензойная кислота	2,1	2,2		2,2	1,2	1,1
Антраниловая кислота	1,5	1,8		1	1	1,1
Бромбензойная кислота	2	1,7	2,2		1	1
Сульфобензойная кислота	2,1	1,35		2,3		1,7
Гидрохинон	2,2	2,2				3,03*
Резорцин	1,8	2,2				1,85*

кислоты в четыреххлористом углероде используются данные О. Г. Зиновьевой [5]. Концентрация всех растворов 0,05 *М*.

Горьковский гос. пединститут
им. А. М. Горького

Цитированная литература

. Schischlowski A. A., Wawilov S. I., Sow. Phys., 5, 379 (1934).
. Винокуров Л. А., Левшин В. Л., ЖФХ, 8, вып. 2 (1936); ДАН СССР, 2, 4 (1936).
Lewis G., Lipkin D., Magel T., J. Am. Chem. Soc., 63, 3005 (1941); 64, 1774 (1942).
Свешников Б. Я., ДАН СССР, 58, 49 (1947).
Зиновьева О. Г., ДАН СССР, 68, 2 (1949).
Дикун П. П., Петров А. А., Свешников Б. Я., ЖЭТФ, 21, 150 (1951).
Теренин А. Н., Изв. АН СССР, ОХН, *1*, 59 (1940).
Пятницкий Б. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 5 (1951).
Пятницкий Б. А., ДАН СССР, 57, 771 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Б. А. ПЯТНИЦКИЙ и М. С. ФАДЕЕВА

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Люминесценция органофосфóров, как известно, относится к свече нию дискретных центров с экспоненциальным законом затухания*, при чем для послесвечения характерны две различные спектральные полосы длинноволновая и коротковолновая.

Созданная в 30-х годах теория метастабильных состояний является наиболее плодотворной для объяснения явлений длительного послесве чения (фосфоресценции) и происхождения двух (длинноволновой и коротковолновой) полос фосфоресценции органических соединений.

Известно также, что не всегда для данного органического соединения могут быть обнаружены обе полосы фосфоресценции. При возбуждени вещества в условиях низкой температуры (например, жидкого кислорода наблюдается лишь длинноволновая полоса фосфоресценции, которая ис чезает при повышении температуры.

Вопрос о влиянии температуры на люминесценцию органофосфóров и в частности, на флуоресценцию был исследован рядом авторов [3—5]

Влияние температуры на фосфоресценцию впервые исследовал Б. А. Пятницки [6—8], который изучал затухание свечения некоторых ароматических кислот, бензол и дифенила в различных температурных условиях.

Обнаруженное в исследованиях Б. А. Пятницкого тушащее действие повышени температуры на послесвечение ароматических соединений объясняется возникновение при определенном значении температуры безизлучательных активированных пере ходов с метастабильного уровня на нормальный. Последние приводят к уменьшени средней длительности метастабильного состояния $\tau = 1/\alpha$ и начальной интенсивност свечения I_0.

Начальная интенсивность свечения изменяется с ростом температуры по формуле предложенной Б. А. Пятницким:

$$I_0 = \frac{I_{0max}}{1 + Ce^{-\frac{W}{kT}}},$$

где I_{0max} — начальная интенсивность свечения при $T = 90°$, W — энергия тушения

Для случаев низких температур изменение вероятности дезактивации метастабил ного состояния $\alpha = 1/\tau$ от температуры может быть выражено формулой:

$$\alpha = A + \gamma_0 e^{-\frac{W}{kT}},$$

где A=const — вероятность излучательных спонтанных переходов с метастабильно на нормальный уровень ($M \to N$), $\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{W}{kT}}$ — вероятность активированных бези лучательных переходов ($M \to N$), причем для осуществления этих переходов возбуж денной молекуле необходима некоторая энергия активации (энергия тушения) W.

Фотоэлектрический метод, примененный Б. А. Пятницким для иссл дования закона затухания, позволил вычислить значения I_0, α и W п различных температурах.

* Известны также случаи отступления закона затухания от экспоненты [1,

Наши исследования проводились тем же методом, но с другими ароматическими кислотами (*n*-аминобензойная, антраниловая, *n*-бромбензойная, сульфобензойная, сульфаниловая и гидрокоричная) в кристаллическом состоянии.

Используя рассуждения Б. Я. Свешникова [9] о тушении фосфоресценции органофосфоров для случая температурного тушения в условиях проводимого эксперимента, мы пришли к следующим дифференциальным уравнениям, определяющим зависимость изменения числа частиц на лабильном и метастабильном уровнях от времени (в предположении насыщения светом фосфора и в случае стационарного возбуждения):

$$\frac{dn_1}{dt} = -(q_1 + r)\, n_1 , \tag{3}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = rn_1 - (\pi + q_2)n_3 , \tag{4}$$

где q_1 — вероятность тушения на лабильном уровне, r — вероятность перехода с лабильного на местабильный уровень, π — вероятность прямого перехода с метастабильного уровня на нормальный с излучением, q_2 — вероятность тушения на метастабильном уровне.

Решение системы уравнений (3) и (4) с учетом начальных условий дает для $n_3(t)$ значение

$$n_3 = n_{03} e^{-(\pi + q_2)t} , \tag{5}$$

где

$$n_{03} = \frac{r\omega n_0}{(\omega + q_1 + r)(\pi + q_2) + r\omega} , \tag{6}$$

причем $\pi + q_2$ — вероятность дезактивации метастабильного состояния, ω — вероятность перехода с нормального уровня на лабильный, n_0 — общее число люминесцирующих молекул вещества.

Анализ (6) позволяет сделать заключение о заселенности метастабильного уровня в момент прекращения возбуждения ($t = 0$), а следовательно, и о зависимости I_0 — начальной интенсивности свечения от тушащих факторов q_1 и q_2, причем первый учитывает тушение на лабильном, а второй — на метастабильном уровнях.

Очевидно, уменьшение I_0 с ростом температуры вызвано тушением возбужденных молекул не только на метастабильном, но и на лабильном уровне.

Экспериментальным доказательством этого заключения является отсутствие пропорционального изменения I_0 и τ (длительности метастабильного состояния) с ростом температуры для всех ранее названных кислот. Начальная интенсивность свечения I_0 изменяется, согласно (6), по закону

$$I_0 = \frac{I_{0max}}{1 + a \cdot \alpha} , \tag{7}$$

где $\alpha = \pi + q_2$ — вероятность дезактивации метастабильного состояния, причем q_2 является функцией температуры; $a = \frac{\omega + q_1 + r}{r\omega}$ зависит от тушащего фактора $q_1(T)$ на лабильном уровне.

Опыт показывает, что величины α и a увеличиваются с ростом температуры, уменьшая относительную начальную интенсивность I_0/I_{0max}.

Опыт показал также, что для всех исследованных кислот, кроме

n-бромбензойной кислоты, зависимость a от T удовлетворительно описывается формулой:

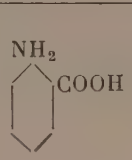
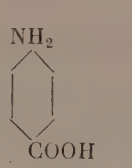
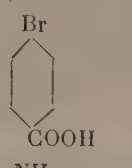
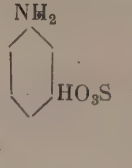
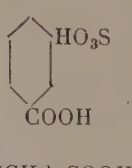
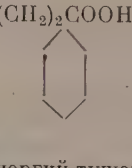
$$a = a_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \qquad (8)$$

где a_0 и ΔE—эмпирические постоянные, причем ΔE имеет смысл энергии активации (тушения) молекул на метастабильном уровне, так как a зависит от температурного тушения q_1 на этом уровне.

Прямая, построенная в координатах $\lg a$ и $1/T$, согласно (8), позволяет вычислить величину ΔE (eV) в каждом отдельном случае (см. таблицу).

Повышение температуры, как показал опыт, приводит к уменьшению средней длительности метастабильного состояния τ.

Зависимость (2) удовлетворительно описывает характер изменения α—вероятности дезактивации метастабильного состояния с изменением температуры. Решая (2) относительно $\frac{W}{kT}$, получаем линейную зависимость $\lg(\alpha - A)$ от $1/T$. Наклон прямой, построенной в координатах $\lg(\alpha - A)$ и $1/T$, позволяет определить W для каждого вещества (см. таблицу).

Кислота	Структурная формула	Интервал свечения, °K	Температура тушения, °K	Энергия тушения W, eV*	ΔE, eV*
Антраниловая		90÷175	110	0,24 0 0,38	0,05
n-Аминобензойная		90÷165	110	0,06	0,1 0,02
n-Бромбензойная		90÷237	104	0,04	0,33
Сульфаниловая		90÷241	110	0,04 0	0,06 0,03
Сульфобензойная		90÷229	137	0,13 0,03	0,125 0,015
Гидрокоричная		90÷270	234	0,10	0,03

* Различные значения энергий тушения W и активации ΔE соответствуют различным температурным интервалам.

Особого внимания заслуживает случай $W = 0$ на некотором температурном интервале (например антраниловая и сульфаниловая кислоты)*. Подобный случай, впервые обнаруженный нами, означает, очевидно, что безизлучательные переходы с метастабильного уровня на нормальный не требуют для своего осуществления поглощения некоторой порции W — энергии активации (тушения). Иначе говоря, безизлучательный переход ($M \to N$) совершается с такого колебательного уровня метастабильного состояния возбужденной молекулы, переход с которого на нормальный совершается без поглощения энергии.

Опыт показывает, что значения ΔE и W для одного и того же вещества, как правило, не совпадают (см. таблицу), что говорит о некотором различии структур колебательных уровней и условий тушения на лабильном и метастабильном уровнях. Непосредственное измерение длительности возбужденного лабильного состояния не проводилось, так как для названных кислот повышение температуры не приводит к возникновению коротковолновой полосы фосфоресценции.

Косвенные вычисления из (7) величины относительной длительности лабильного состояния приводят к следующей зависимости:

$$\frac{1}{\alpha}\left(\frac{I_{0max}}{I_0} - 1\right) = \tau_{10} + \frac{\tau_{10}}{\tau_{11}\omega}, \qquad (9)$$

где $\tau_{10} = \frac{1}{r}$, $\tau_{11} = \frac{1}{r + q_1}$ — средние длительности лабильного состояния соответственно в отсутствие и при наличии тушения q_1.

Принимая во внимание, что изменение относительной длительности существования лабильного состояния $\frac{\tau_{10}}{\tau_{11}}$ можно считать пропорциональной фактору $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$, мы получаем зависимость τ_{10}/τ_{11} от абсолютной температуры с тем же значением ΔE, что и в (7).

Все сказанное выше подтверждает заключение о том, что уменьшение начальной интенсивности I_0 с ростом температуры происходит за счет тушения возбужденных молекул не только на метастабильном уровне, но и на лабильном.

Выводы

1. Повышение температуры оказывает тушащее действие на интенсивность I_0 длинноволновой полосы фосфоресценции ароматических кислот.

2. Уменьшение I_0 (начальной интенсивности свечения с ростом температуры) описывается формулой (7) и является результатом тушения молекул не только на метастабильном, но и на лабильном уровнях.

3. Уменьшение τ — средней длительности метастабильного состояния — следует формуле:

$$\tau = \frac{1}{A + \gamma_0 e^{-\frac{W}{kT}}},$$

предложенной Б. А. Пятницким, причем W остается постоянной величиной лишь на отдельных температурных интервалах и для отдельного вещества может иметь одно, два и даже три значения.

Горьковский гос. пединститут
им. М. Горького

* Данный факт обнаружен у двух дикарбоновых кислот и некоторых ароматических кислот в растворе.

Цитированная литература

1. Пятницкий Б. А., ЖЭТФ, 9, 1351 (1930).
2. Ястребов В. А., ДАН СССР, 90, 1015 (1953).
3. Непорент Б. С., Степанов Б. И., Сб. «Памяти С. И. Вавилова», стр. 44.— Изд. АН СССР, М., 1952.
4. Тарасова Т. М., ЖЭТФ, 21, 189 (1951).
5. Галанин М. Д., Труды ФИАН СССР, 5, 339 (1950).
6. Пятницкий Б. А., ДАН СССР, 62, 59 (1948).
7. Пятницкий Б. А., ДАН СССР, 68, 281 (1949).
8. Пятницкий Б. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 597 (1951).
9. Свешников Б. Я., ЖЭТФ, 18, 878 (1948).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Б. А. ПЯТНИЦКОГО и М. С. ФАДЕЕВОЙ

Б. Я. Свешников. Первые температурные исследования были сделаны еще в 1936 г. Фогелем и Прингсгеймом (напечатано в журнале J. of Chemical Physics за 1936 г.), ими же была дана формула для температурной зависимости, но в ней не была учтена вероятность спонтанного перехода, поэтому авторы получили нелинейную зависимость. У Прингсгейма и Фогеля было действительно показано, что α- и β-полосы затухают по-разному и, в частности, что константа затухания β-полосы (длинноволновой) не подвержена действию температуры. Нами было показано, что обе полосы затухают с одинаковым декрементом.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Н. А. ЛЕБЕДЕВ и И. Д. ШМЕРКОВИЧ

О ПАРАМАГНЕТИЗМЕ БОРНЫХ ФОСФО́РОВ В ФОСФОРЕСЦЕНТНОМ СОСТОЯНИИ

Вопрос об экспериментальном определении парамагнитной восприимчивости молекулы красителя в его фосфоресцентном состоянии имеет не только теоретический, но и практический интерес. Изучение парамагнетизма позволит решить вопрос о природе метастабильного состояния возбужденных молекул и оценить концентрацию их в этом состоянии.

Литература по этому вопросу очень бедна и ограничивается работами Льюиса с сотрудниками [1—3]. Льюис, Кальвин и Каша видоизменили метод Теорелла [4]; они нашли, что молярная парамагнитная восприимчивость кислого флуоресцеинового красителя в его фосфоресцентном состоянии в борной кислоте при 25° в пределах погрешности совпадает с молярной парамагнитной восприимчивостью для $^3\Sigma$-состояния молекулы кислорода. Эта работа имеет недостатки как в методике определения магнитной восприимчивости, так и в определении числа молекул, находящихся в метастабильном состоянии.

В связи с этим нами была предпринята попытка обнаружить парамагнетизм метастабильной молекулы методом, предложенным Завойским [5] и детально разработанным казанской школой [6—9]. Этот метод применялся при исследовании парамагнитных солей и их растворов; С. Г. Салихов [9] считает, что при определенных условиях парамагнитное поглощение в растворах парамагнетиков должно наблюдаться всегда.

Опыты проводились с фосфо́рами флуоресцеина и уранина в борной кислоте при комнатной температуре. Вещество загружалось в катушку генератора, собранного по схеме Эзау на лампе VT-232 (Е-1148), работающего на частоте $1{,}2 \cdot 10^8$ Hz. Методика измерений описана в литературе [8]. Нам не удалось обнаружить никакого сколько-нибудь заметного поглощения. Поглощение на одну молекулу может зависеть от концентрации и возрастать быстрее, чем убывает концентрация [10], поэтому опыты проводились в интервале концентраций 10^{-4}—$2 \cdot 10^{-3}$ г $г^{-1}$.

Аналогичные опыты были проделаны И. Д. Шмерковичем с сотрудниками ФИАН Казанского филиала Академии наук СССР и с сотрудниками Казанского университета. Были предприняты попытки обнаружить поглощение при частотах 10^7 Hz, а также измерением не самой величины парамагнитной абсорбции, а производной ее по напряженности магнитного поля dQ/dH на частотах 10^8, 10^9, 10^{10} Hz*. Во всех случаях не было обнаружено ни нулевого поглощения, ни поглощения при изменении напряженности постоянного магнитного поля от 0 до величин порядка 6000 Oe.

Оценку отрицательного результата релаксационных опытов следует производить весьма осторожно, так как наблюдение эффекта может затрудняться многими причинами. Чрезвычайно осложнила бы наблюдение большая ширина кривой поглощения, о которой трудно заранее

* Измерения на частоте 10^{10} Hz нуждаются в проверке, так как при работе с клистронным генератором возникают большие трудности облучения.

сделать какие-либо предположения. Кроме этого, наблюдение эффекта может затрудниться в силу известной теоремы Крамерса о снятии вырождений уровней, так как в рассматриваемом случае предполагаемый спин системы четен *.

Отрицательный результат релаксационных опытов побудил нас вернуться к обычным магнитостатическим опытам, поскольку они свободны от многих дополнительных гипотез.

Методика, разработанная Льюисом, Кальвиным и Каша, не учитывает появления дополнительных сил при отклонении маятника вследствие диамагнетизма борной кислоты. Действительно, при точном расположении острий башмаков магнита посреди идеально однородной полоски борного фосфо́ра, активированного флуоресцеином, при включении магнитного поля полоска фосфо́ра останется в равновесии. Однако это будет уже положение неустойчивого равновесия, так как появляется нулевая система сил, растягивающих выступающие части образца вследствие диамагнетизма борной кислоты и стеклянного бума, на котором крепится фосфо́р. При отклонении маятника эта система сил станет ненулевой, так как одна выступающая часть образца удлинится, а другая укоротится. Таким образом, возвращающая сила не будет пропорциональна отклонению, как считают авторы. С обеих сторон от положения равновесия (в отсутствие поля) маятника при включении поля появится по одному новому положению равновесия с минимумом потенциальной энергии системы. Интересно заметить, что дополнительная сила за счет диамагнетизма борной кислоты имеет такое же направление, как и сила парамагнитного втягивания, возникающая при облучении фосфо́ра.

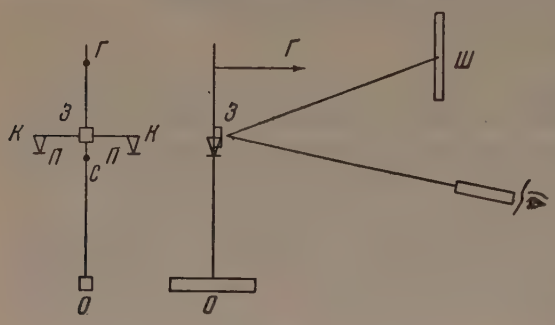


Схема конструкции маятника

Неустойчивость нулевой точки в опытах может служить подтверждением неустойчивости нулевого положения равновесия. К сожалению, авторы не приводят закона спада поля, а поэтому невозможно указать положение новых точек равновесия и величину дополнительной силы. Однако при учете данных калибровочных опытов ($F = 0{,}84F_{max}$) и при предположении, что напряженность магнитного поля спадает от башмаков по закону $H = H_{max}/x$ ($x \approx 3$ см), дополнительная сила будет составлять 20% от наблюдаемой авторами парамагнитной силы.

Для устранения возможных ошибок, возникающих вследствие смещения образца, последний нужно помещать только с одной стороны магнита. Выталкивание, обусловленное диамагнетизмом борной кислоты и возникающее при таком расположении, можно компенсировать постоянной силой. В наших опытах это достигалось при помощи физического маятника особой конструкции, схематически изображенного на рисунке. Маятник, изготовленный из тонких стеклянных трубок, получаемых растяжением стеклянной трубки диаметром 5 мм, опирается корундовыми остриями K на стеклянные подставки $П$. Выталкивание, обусловленное борной кислотой, компенсируется грузом $Г$, который перемещается по горизонтальному стержню. Образец флуоресцеина в борной кислоте O подвешивается снизу.

Преимущество такого маятника перед математическим заключается еще и в том, что чувствительность его можно повышать, приближая центр

* На это указал С. А. Альтшулер.

тяжести C к оси вращения, теоретически беспредельно. Практически чувствительность маятника ограничена трением в точках опоры. Кроме того, появляется возможность использования оптического рычага, для чего на маятнике укрепляется зеркальце $З$, при помощи которого рассматривается шкала $Ш$.

Условие равновесия маятника определяется следующим соотношением:

$$P a \sin\varphi = f l_{н},$$

где P — вес маятника, a — расстояние от центра тяжести до оси вращения, f — сила, действующая в конце нижнего рычага длины $l_н$.

Величина a находится из выражения для периода колебаний физического маятника, определявшегося экспериментально (для одного из маятников период колебания был равен 14 сек):

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{I}{mag}}; \qquad a = \frac{4\pi^2 I}{T^2 mg}.$$

Моменты инерции частей маятника рассчитывались по известным формулам в предположении, что стеклянные трубки однородны по длине.

Общая длина маятника равнялась 21 см. Вес маятника с фосфо́ром — 0,45 г, момент инерции маятника с фосфо́ром — 46,4 г см², длина оптического рычага — 4 м.

При этих условиях чувствительность маятника к горизонтальной силе, приложенной в конце нижнего рычага, составляет 10^{-4} дины на миллиметр шкалы.

Так как применяемое магнитное поле у нас было почти в 2,5 раза слабее, чем у Льюиса, то эффект должен быть в 6,25 раза меньше. Однако отклонения должны быть хорошо заметны вследствие стократного запаса чувствительности.

Для исключения радиометрического и кислородного эффектов опыты проводились в вакууме. Фосфо́р облучался киловаттной киноламной через конденсор и тепловой фильтр (раствор медного купороса в воде).

При облучении фосфо́ра не было обнаружено отклонений маятника, превышающих пределы погрешности.

Отрицательные эффекты релаксационных опытов и опытов с физическим мятником можно согласовать, допустив, что величина парамагнитной восприимчивости флуоресцеина в борной кислоте, находящегося в фосфоресцентном состоянии, приводимая американскими авторами, завышена.

Крымский гос. пединститут
им. М. В. Фрунзе

Цитированная литература

1. Lewis G. N., Calwin A. M., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1232 (1945).
2. Lewis G. N., Kasha M., J. Am. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944).
3. Lewis G. N., Calwin M., Kasha M., J. Chem. Phys., **17**, 804 (1949).
4. Theorell H., Arkiv Kemi Mineral Geol., A **16**, *1* (1943).
5. Альтшулер С. А., Завойский Е. К., Козырев Б. М., ЖЭТФ, **14**, 407 (1944).
6. Завойский Е. К., ЖЭТФ, **16**, 603 (1946).
7. Козырев Б. М., Уч. зап. Казанского пединститута, 2, 83 (1948).
8. Салихов С. Г., ЖЭТФ, **17**, 1070 (1947).
9. Салихов С Г., ДАН СССР, **60**, 576 (1948).
10. Завойский Е. К., ЖЭТФ, **15**, 243 (1945).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Н. А. ЛЕБЕДЕВА и И. Д. ШМЕРКОВИЧ

М. Д. Галанин. При истолковании этих опытов необходимо оценить, сколько имелось возбужденных молекул. Может быть, только одна десятая или сотая часть молекул переходила в метастабильное состояние, и результат совершенно естественный.

Н. А. Лебедев. Отрицательный результат можно объяснить малой концентрацией молекул на триплетных уровнях. Необходимо поставить дополнительные опыты с целью проверки.

Опыты по тушению фосфоресценции флуоресцеина и трипафлавина ионами электролитов показали интересную зависимость в тушащей способности. Эти вещества в растворах образуют большую сольватную оболочку. Чтобы избежать этого, мы взяли в качестве растворителей муравьиную и уксусную кислоты. Растворы флуоресцеина и трипафлавина в муравьиной кислоте при низких температурах имеют значительно меньшую фосфоресценцию в присутствии парамагнитных ионов, как, например, ионов магния. Ионы магния оказывают заметное тушение фосфоресценции и изменяют продолжительность жизни молекул от 3,7 до 2,4 сек при изменении концентрации от 0,1 до 0,2 моль $л^{-1}$ магния. Присутствие ионов магния практически не влияет на флуоресценцию этих растворов. Диамагнитные ионы дают обратный эффект. Так, при добавлении KJ и KBr интенсивность фосфоресценции возрастает на 10%. Таким образом, эти опыты косвенно говорят о существовании магнитных взаимодействий на триплетных уровнях.

А. В. Карякин. Для этих опытов было бы целесообразно применить импульсные лампы, которые создают, согласно последним опытам Норриша и Портера, большую концентрацию молекул на триплетных уровнях.

Примечание при корректуре

После Совещания появилась работа Эванса (Nature, **176**, 777, 1955), которая показывает существование парамагнетизма метастабильных состояний молекул, но не дает окончательного решения о величине молярной восприимчивости.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Б. Д. РЫЖИКОВ

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛЮЦИГЕНИНА

Изучение химических реакций, сопровождающихся излучением света, представляет большой интерес для широких кругов исследователей. Несмотря на то, что было сделано немало попыток определить механизм возникновения свечения в хемилюминесцирующих растворах, до сих пор нет ясного и определенного решения этого вопроса.

Выявление механизма свечения велось главным образом по пути изучения основных закономерностей кинетики свечения в зависимости от концентрации участвующих в реакции компонентов. При этом измерялась зависимость интегральной интенсивности свечения от времени при различных условиях.

Большинство авторов, занимавшихся исследованием хемилюминесцентных реакций, оставляли в стороне вопрос о природе возникающего свечения, очевидно, считая, что наблюдаемое ими свечение представляет собой хемилюминесцентное излучение.

Ясно, что хемилюминесцентное излучение в чистом виде можно наблюдать только в том случае, когда спектры излучения расположены вне области поглощения молекул, находящихся в растворе. Присутствие в растворе поглощающих молекул приводит к искажению спектров хемилюминесценции и может привести к возникновению вторичной фотолюминесценции. В этом случае зависимость интегральной интенсивности свечения от времени будет определяться не только концентрацией хемилюминесцирующих молекул, но будет зависеть от концентрации молекул, поглощающих излучение, и от выхода свечения флуоресцирующих молекул. Так как изменение всех этих величин с временем в общем случае различно, то по непосредственным измерениям интенсивности интегрального излучения нельзя сделать каких-либо выводов относительно кинетики хемилюминесцентных реакций.

Целью нашей работы являлось выявление возможности передачи энергии возбуждения хемилюминесцирующими молекулами другим молекулам, находящимся в растворе. Для этого нами были изучены спектры абсорбции и свечения хемилюминесцирующих водных растворов люцигенина при окислении перекисью водорода в щелочной среде.

Спектры абсорбции (рис. 1) в видимой области спектра состоят из трех перекрывающихся полос. Во время реакции наблюдается изменение только двух полос поглощения, лежащих с длинноволновой стороны. Эти полосы поглощения принадлежат люцигенину. Путем разложения спектров абсорбции на три полосы можно определить изменение концентрации люцигенина $C_{\text{люц}}$ во время реакции.

Спектры свечения (рис. 2) хемилюминесцирующих растворов люцигенина устойчивы по отношению к изменению pH. Они состоят в основном из двух частей: интенсивного зеленого свечения с максимумом при $\lambda = 496$ mμ и слабо выраженного синего свечения, положение максимума которого трудно определить.

Сопоставление спектров поглощения и спектров свечения показывает, что зеленая полоса свечения лежит вне области поглощения раствора; поэтому интенсивность зеленого излучения пропорциональна плотности излучения в растворе и не зависит от изменения абсорбции раствора. Синее излучение наблюдается в области сильного поглощения раствора, поэтому интенсивность синего излучения определяется не только плотностью излучения в растворе, но и абсорбцией, меняющейся с временем. На рис. 3 представлено изменение интенсивности зеленого ($\lambda = 496$ mμ) и синего свечения ($\lambda =$

=436 mμ). Для зеленого свечения наблюдается быстрый спад интенсивности с временем, в то время как интенсивность синего излучения остается примерно постоянной, несколько уменьшаясь к концу реакции.

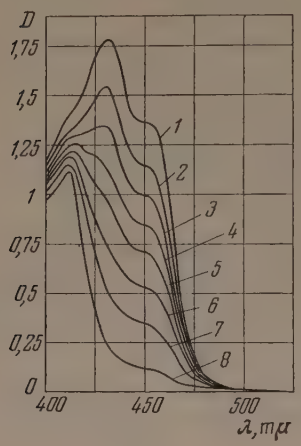


Рис. 1

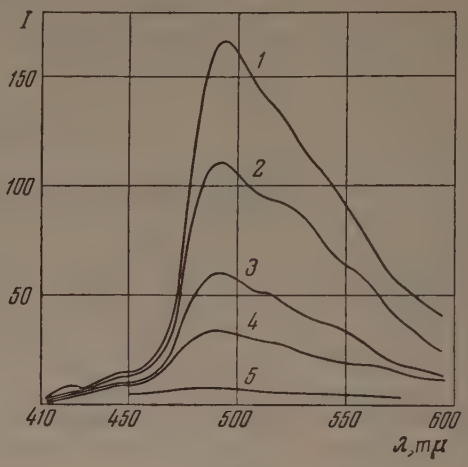


Рис. 2

Рис. 1. Изменение спектров абсорбции водного раствора люцигенина во время реакции окисления ($C_{люц}=10^{-4}$ г см$^{-3}$; $C_{NaOH}=10^{-3}$ г см$^{-3}$; $C_{H_2O_2}=10^{-3}$ г см$^{-3}$; толщина кюветы $d=10$ мм): $1-t=0$, $2-t=2{,}5$ мин, $3-t=6$ мин, $4-t=11$ мин, $5-t=16$ мин, $6-t=25$ мин, $7-t=39$ мин, $8-t=280$ мин

Рис. 2. Изменение спектров свечения водного раствора люцигенина во время реакции окисления ($C_{люц}=10^{-4}$ г см$^{-3}$; $C_{NaOH}=10^{-3}$ г см$^{-3}$; $C_{H_2O_2}=10^{-3}$ г см$^{-3}$; толщина кюветы $d=50$ мм): $1-t=3{,}5$ мин, $2-t=10{,}5$ мин, $3-t=24{,}5$ мин, $4-t=41{,}5$ мин, $5-t=91{,}5$ мин

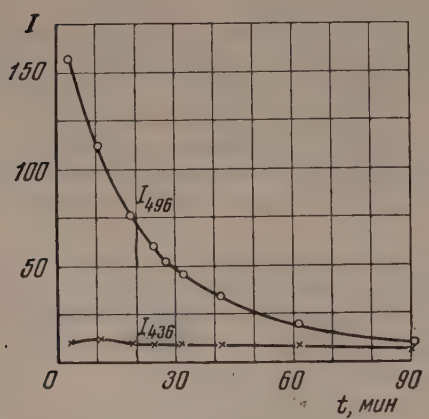


Рис. 3

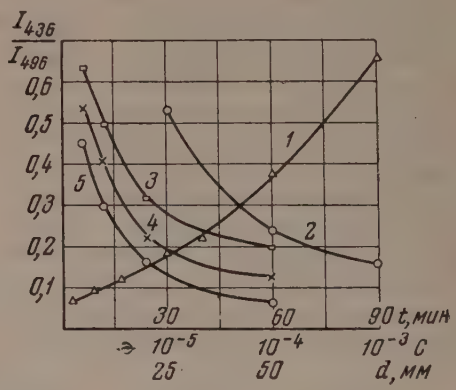


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость интенсивности синего I_{436} и зеленого I_{496} свечения от времени реакции

Рис. 4. Зависимость отношения I_{436}/I_{496}: 1 — от времени реакции; 2 — от концентрации люцигенина C; 3—5 — от толщины кюветы d: $3-t=35$ мин, $4-t=18$ мин, $5-t=3$ мин

Представляет большой интерес определение истинной плотности синего излучения в растворе и сопоставление ее с плотностью зеленого излучения. Для этого необходимо учитывать абсорбцию раствора. Такой расчет возможен, но очень громоздок. Мы ограничились лишь качественной оценкой соотношения интенсивностей синей и зеленой полос излучения. Такая оценка необходима для решения вопроса о том, какая

часть зеленого свечения обусловлена наличием вторичной фотолюминесценции. Учитывая, что при уменьшении поглощения в предельном случае должно получиться истинное соотношение между плотностями синего и зеленого излучений, мы изучили зависимость отношений интенсивностей синей и зеленой полос от времени реакции, толщины кюветы и концентрации люцигенина. Из рис. 4 видно, что во всех случаях при уменьшении поглощения раствора интенсивности синего и зеленого свечений становятся сравнимыми между собой. Экстраполировать эти кривые трудно, однако ясно, что при экстраполяции интенсивность синей полосы должна стать больше интенсивности зеленой. Поэтому естественно считать, что зеленая полоса свечения если не целиком,то во всяком случае в основном, обусловлена вторичной фотолюминесценцией. Количественное определение интенсивности вторичной фотолюминесценции представляет значительные трудности, так как, помимо плотности синего излучения, требуется знание количества поглощенной энергии, величина которой зависит от времени и выхода фотолюминесценции, также меняющегося с временем.

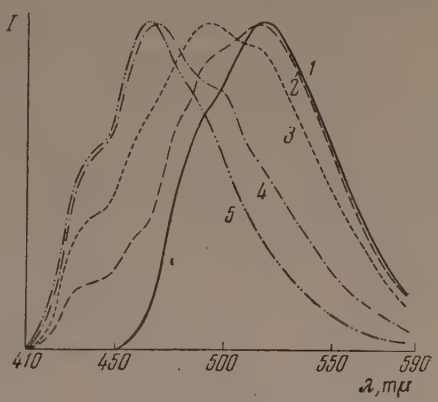


Рис. 5. Спектры флуоресценции хемилюминесцирующего раствора: $1 - t = 0$, $2 - t = 18$ мин, $3 - t = 38$ мин, $4 - t = 90$ мин, $5 - t = 48$ час

Таким образом, в хемилюминесцирующих растворах люцигенина, наряду с хемилюминесцентным излучением, присутствует фотолюминесцентное излучение. Вследствие сильного поглощения раствора в синей области спектра интенсивность хемилюминесцентного излучения значительно меньше интенсивности вторичной фотолюминесценции. При изучении кинетики хемилюминесцентных реакций необходимо учитывать наличие в растворе двух видов излучения. Непосредственное изучение изменения интенсивности интегрального свечения растворов люцигенина не дает правильного представления о процессах, связанных с хемилюминесцентным излучением.

Вопрос о молекулах, обусловливающих оба вида свечения, представляет значительный интерес. Некоторые указания на происхождение зеленого и синего излучений дает изучение спектров флуоресценции в процессе реакции. На рис. 5 представлены спектры флуоресценции, снятые в различные моменты реакции. Исходя из того, что во время реакции в растворе присутствуют только два вида флуоресцирующих молекул, спектры излучения которых подобны спектрам флуоресценции молекул исходного и конечного продуктов реакции, можно сделать следующее заключение. Спектр хемилюминесценции люцигенина сходен со спектром флуоресценции. Небольшой сдвиг спектров хемилюминесценции в коротковолновую область относительно спектров флуоресценции люцигенина можно объяснить наложением спектра синего излучения. Повидимому, зеленое свечение обусловливают молекулы люцигенина и молекулы, образующиеся на начальных стадиях реакции, сходные по структуре с люцигенином. Спектр флуоресценции конечного продукта реакции лежит в синей области. Повидимому, возникновение синего излучения связано с образованием конечных продуктов реакции.

В заключение выражаю искреннюю и глубокую благодарность В. Л. Левшину за ряд ценных указаний и советов и А. М. Григоровскому за любезное предоставление необходимых для работы веществ.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Б. Д. РЫЖИКОВА

Б. Я. Свешников. Для проверки своей гипотезы Вы могли добавить к раствору небольшое количество флуоресцеина, который поглощает синее излучение гораздо лучше, чем люцигенин, и тогда Вы должны были бы получить излучение этого добавленного компонента.

Б. Д. Рыжиков. Такие опыты проводились. При этом наблюдается возрастание интенсивности, сужение полосы и смещение спектра в длинноволновую область по сравнению со спектром флуоресценции чистого флуоресцеина.

А. В. Карякин. Какие концентрации перекиси водорода у Вас были? Как Вы думаете, чему можно приписать синюю хемилюминесценцию?

Б. Д. Рыжиков. Концентрация перекиси водорода при исследованиях изменялась в интервале $10^{-4} \div 10^{-2}$ г см$^{-3}$; измерения проводились при разных соотношениях концентрации щелочи и перекиси водорода.

Возникновение синей полосы излучения, повидимому, связано с образованием какого-то продукта реакции в возбужденном состоянии. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

Б. Я. Свешников. До сих пор для объяснения механизма хемилюминесцентных реакций в основном пользовались гипотезой Дрю: в процессе реакции образуется перекисное соединение люцигенина или 3-аминофталевого гидразида, затем кислородный мостик сбрасывается и получается возбужденное состояние люцигенина или 3-аминофталевого гидразида. Эта гипотеза была подтверждена, во-первых, исследованиями кинетики, а во-вторых, Дрю получил непосредственно перекисное соединение, которое распадалось с излучением. То, что наблюдал автор, может быть, и накладывается на хемилюминесценцию: опыты достаточно убедительны. Но к объяснению механизма явления надо подходить с большей осторожностью.

А. В. Карякин. Я хочу напомнить работу А. М. Григоровского, наблюдавшего хемилюминесценцию люцигенина и производных биакриденов. Если эти соединения растворить в пиридине и добавлять перекись водорода в малых количествах, то также наблюдается желто-зеленое свечение. Если увеличивать концентрацию перекиси водорода, то можно наблюдать изменение цвета свечения вплоть до синего. Химически было обнаружено, что при малой концентрации перекиси водорода весь люцигенин и биакридены остаются в растворе и их можно выделить после реакции. При большой концентрации перекиси водорода в растворе обнаруживается большое количество метилакридона, продукта распада первоначального вещества, который имеет флуоресценцию в синей области спектра. Возможно, что и у Б. Д. Рыжикова тоже светится метилакридон. Постоянство интенсивности свечения подтверждает, что светится метилакридон, который получается примерно в равных количествах при небольших изменениях концентрации перекиси водорода.

Б. Д. Рыжиков. В работах А. М. Григоровского указывается на то, что образование перекисных соединений мало вероятно и что разрыв связей между тройными бензольными кольцами произвести довольно трудно. При больших концентрациях перекиси водорода эти связи могут нарушиться, но у нас работа производилась с концентрациями перекиси, явно недостаточными для разрыва связей.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Т. Н. ГОДНЕВ

О СТРУКТУРЕ ХЛОРОФИЛЛ-ПРОТЕИН-ЛИПОИДНОГО КОМПЛЕКСА

За последние годы получены убедительные доказательства того, что важнейшие компоненты фотосинтезирующего аппарата молекулы хлорофилла *a* и хлорофилла *b* сочетаются с молекулами белков и липоидов в своеобразный комплекс [1]. Срезы хлоропластов некоторых растений толщиной в несколько сотых микрона, полученные новым стеклянным микротомом [2], позволяют на электронограммах этих срезов отчетливо видеть пигментные белковые слои в гранах хлоропластов, так что, с одной стороны, можно точно подсчитать суммарную поверхность всех пигментных слоев, а с другой,— определив количество хлорофилла, установить площадь, занимаемую на этих поверхностях каждой молекулой пигментов. Если учесть, что эта площадь в точности соответствует диаметру форбинного ядра молекулы хлорофилла, то почти не остается сомнений в том, что молекулы хлорофилла располагаются в один слой на поверхности раздела белковых и липоидных пластинок, из которых состоят гранулы хлоропласта. Все это позволяет в настоящее время представлять себе молекулы хлорофилла образующими своего рода двумерные кристаллы— мономолекулярные пластинки, молекулы которых в то же время ассоциируются фитоловыми остатками с молекулами липоидов, вероятно, фосфатидов, а форбинными ядрами — с молекулами белка.

Если характер связей фитоловых остатков с молекулами лицетина не вызывает разногласий, то в вопросе связей молекул форбинного ядра с белками точки зрения исследователей сильно расходятся.

Любименко [3], Гильперт [4], Штоль [5] указывали на химический характер связей белка и хлорофилла, считая белково-хлорофилл-липоидный комплекс цветным протеидом. Однако до настоящего времени не получено достаточно убедительных доказательств этой точки зрения. Цвет [6], а позднее Зейбольд [7] считают более вероятным адсорбционные соединения хлорофилла с белками, указывая на аналогию свойств адсорбатов хлорофилла на разнообразных веществах со свойствами хлорофилла в хлоропластах. В свете новейших данных о природе адсорбционных сил едва ли правильно противопоставлять адсорбционные связи и химические, потому что адсорбция часто осуществляется при участии как сил Ван-дер-Ваальса, так и водородных связей и связей координационных. Все это заставляет нас думать, что молекулы хлорофилла адсорбированы на поверхности белковой фазы, сочетаясь в то же время своими форбинными ядрами непрочными химическими связями с молекулами белка. Нам казалось возможным получить экспериментальные указания на существование этого рода связей, а возможно, и на их природу, изучая, с одной стороны, взаимодействие хлорофилла с молекулами белков и продуктами их распада — аминокислотами, а с другой, — с жирными высокомолекулярными кислотами.

Работами Красновского [8], Евстигнеева [9], проведенными в лаборатории Теренина, а также Ливингстона [10] с сотрудниками, показано образование комплексов хлорофилла с различными полярными молекулами.

Поскольку в наших ранее проведенных работах были приведены данные, указывающие на участие в этих связях кислых групп белка с основными группами молекулы хлорофилла, мы поставили опыты по действию на хлорофилл (в бензольных растворах) стеариновой и пальмитиновой кислоты в концентрациях, не вызывающих удаление магния из хлорофилла. На кривых, подробно описанных нами в опубликованной совместно с Кравцовым и Ефремовой [11] работе, можно видеть, что кривые эти вполне аналогичны кривым Красновского, Евстигнеева и Ливингстона. Это говорит в пользу образования молекулярных комплексов хлорофилла с высокомолекулярными жирными кислотами. Такие комплексы, вероятно, аналогичны до некоторой степени комплексу хлорофилла с кислыми группами белковых молекул.

Значительно больший интерес, нам думается, представляет изучение взаимодействия хлорофилла с компонентами белковой молекулы, а тем более — с белками. Однако опыты эти наталкиваются на то затруднение, что хлорофилл растворим только в органических растворителях, в то время как белки и аминокислоты хорошо растворимы только в воде. Чтобы устранить это затруднение, для опытов был взят не хлорофилл, а хлорофиллид *a*, отличающийся от хлорофилла *a* замещением фитолового липофильного остатка $C_{20}H_{39}$ водородом. Это придает хлорофиллиду, полностью сохраняющему структуру форбинного ядра, легкую растворимость в воде. Взаимодействие хлорофиллида с нейтральными аминокислотами незначительно изменяло величину поглощения, сохраняя положение максимумов.

Аспарагиновая и глютаминовая кислоты в концентрациях, не вызывающих удаление магния, также не меняли положения максимумов в фиолетовой и красной области, но несколько снижали поглощение в обоих этих максимумах, что стоит, вероятно, в связи с образованием непрочных координационных связей.

В качестве белкового вещества для опытов был взят хорошо растворимый в воде альбумин (М. В. 45000). Замена хлорофилла на хлорофиллид, молекулярно растворимый в воде, таким образом, позволяла получить взаимодействие форбинного ядра в условиях, не осложненных полимеризацией молекул самого пигмента, со сравнительно простыми молекулами белка. При невысоких концентрациях альбумина можно наблюдать довольно значительное возрастание поглощения, особенно в максимуме при $\lambda = 430\,m\mu$, а также $\lambda = 660\,m\mu$, при одновременном очень небольшом смещении их в длинноволновую часть, что можно объяснить образованием рыхлых связей между белком и пигментом.

Подробнее о природе этой связи пока судить трудно. Но так как полученные изменения спектра совершенно недостаточны для объяснения длинноволнового смещения (в живом листе), то нам представляется вероятным, что это смещение является следствием как агрегации молекул хлорофилла в мономолекулярные слои, так и химического взаимодействия с образованием непрочных связей хлорофилла и белка. Такое представление хорошо согласуется с данными Мейера [12], показавшего очень большое смещение в длинноволновую область при получении водноколлоидных растворов хлорофилла, если концентрация его в частицах достигает такой величины, какая наблюдается в хлоропластах и гранулах. Это подтверждается также опытами Красновского и сотрудников по спектральному исследованию пленок хлорофилла и бактериохлорофилла, а также опытом Якобса, Вальтера и Холта [13], сообщивших в последней работе о свойствах чистого кристаллического хлорофилла (фитилхлорофиллида). Такая гипотеза находится в согласии с описанными выше данными электронограмм, рисующих хлорофилл расположенным тонкими молекулярными пленками, плотно ассоциированными друг с другом, а также с молекулами белков и липоидов.

Красновский и Кособуцкая [14] указывают, что хлорофилл, вновь

бразовавшийся из протохлорофилла, является мономером. Молекулы лорофилла, будучи связаны с белком и липоидом, не ассоциированы руг с другом и образуют комплекс типа хлорофилл-белок-липоид Х-Б-Л).

Такую картину в свете теории мономолекулярных пленок хлорофилла двумерного кристалла), расположенных на поверхности пластинок, ожно рисовать себе следующим образом: возникающие вначале моно-еры (Х-Б-Л) располагаются одиночными островками на поверхности елковых пластинок, вероятно, в зачаточных хлоропластах, очень сла-о развитых, а затем, сцепляясь с себе подобными, формируют правиль-о мономолекулярные слои, придающие хлоропласту описанную выше труктуру. В свете опытов Турчина [15] и наших по обновлению хло-офилла такая структура не рисуется стабильной, так как хлорофилл, аже при постоянном его количестве в хлоропласте, непрерывно синте-ируется и разрушается. С этой точки зрения мы допускаем, что как мо-омерная, так и агрегированная формы могут диссоциировать на моле-улы хлорофилла, белка и липоида. Это находится в полном соответствии найденной нами почти у всех растений, но выраженной в разной степе-и, частичной извлекаемости хлорофилла из пластид совершенно неак-ивными растворителями (более сильно для хлорофилла *a*). Повидимо-у, это можно объяснить допущением, что некоторая часть хлорофил-а, находящаяся в процессе распада или синтеза, растворена молекуляр-о в липоидной фазе. Этим, видимо, и объясняется слабая флуоресценция лорофилла в живом хлоропласте.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

. Рабинович Е., Фотосинтез.— ИЛ, 1951.
2. Wolken J. J., Schwertz F. A., J. Gen. Physiol., 37, 111 (1953).
3. Любименко В. Н., Дневник I Всесоюзного съезда русских ботаников в Петрограде, стр. 45 и 47, 1921.
4. Hilpert S., Hofmeier H., Wolner A., Berichte d. Deutsch. Chem. Ges., 64, 2570 (1931).
5. Stoll A., Wiedemann E., Atti congr. intern. chim., 10th Congr.— Rome, 1938.
6. Цвет М. С., Хроматографический адсорбционный анализ.— Изд. АН СССР, 1946.
7. Seybold A., Egle K., Botan. Archiv, 41, 578 (1940).
8. Красновский А. А., Брин Г. П., ДАН СССР, 95, 611 (1954).
9. Евстигнеев В. В., Биохимия, 14, 559 (1952).
0. Livingston R., Watson W. F., McArdle J., J. Amer. Chem. Soc., 71, 1542 (1949).
. Годнев Т. Н., Ефремова Р. В., Кравцов Л. А., см. настоящий номер журнала, стр. 540.
2. Meyer K. P., Helv. Phys. Acta, 12, 349 (1939).
3. Jacobs E. E., Valter A. E., Holt A. S., Arch. of Biochem. and Biophys., 53, 228 (1954).
4. Красновский А. А., Кособуцкая Л. М., ДАН СССР, 91, 343 (1953).
5. Турчин Ф. В., Гуминская М. А., Плышевская Е. Г., Изв. АН СССР, Серия биол., 6, 66 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Т. Н. ГОДНЕВ, Р. В. ЕФРЕМОВА и Л. А. КРАВЦОВ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ КИСЛЫХ И ОСНОВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛА И ХЛОРОФИЛЛИДА

Согласно теории, развитой в [1], молекула хлорофилла не адсорбирована чисто физически стромой хлоропласта, а образует с белками и липоидами комплекс. Предполагается, что существуют лабильные химические связи между молекулами хлорофилла, с одной стороны, и молекулами белка и липоида,— с другой. Исследования Уолкен и Шверц [2] показали, что молекула хлорофилла образует мономолекулярный слой на границах белковых и липоидных фаз, ориентируясь таким образом, что форбинные кольца ассоциируются с активными группами белка, а фитоловые части — с молекулами липоидов.

Для проверки этих положений исследовались спектры продуктов взаимодействия хлорофилла с белками и аминокислотами. Предварительно были исследованы спектры поглощения растворов хлорофилла *a* в эфире и бензоле и хлорофиллида в воде. Положения главных максимумов в спектрах поглощения этих растворов даны ниже (длины волн выражены в $m\mu$):

Раствор	Фиолетовый	Красный
Хлорофилл в эфире	429	662
Хлорофилл в бензоле	415	658
Хлорофиллид в воде	402	656

Хлорофиллид был получен из смеси хлорофиллов *a* и *b* при воздействии фермента — хлорофиллазы, что привело к потере хлорофиллом фитола. Надо считать, что при этом по преимуществу получался хлорофиллид *a* ввиду того, что содержание хлорофилла *a* в листьях в 3—4 раза больше, чем хлорофилла *b*, и фермент действует на хлорофилл *a* быстрее, чем на хлорофилл *b*. Хлорофиллид хорошо растворяется в воде, и это дало возможность исследовать влияние аминокислот, растворимых в воде, на основную часть молекулы хлорофилла — форбинное кольцо, которое имеется также и у хлорофиллида.

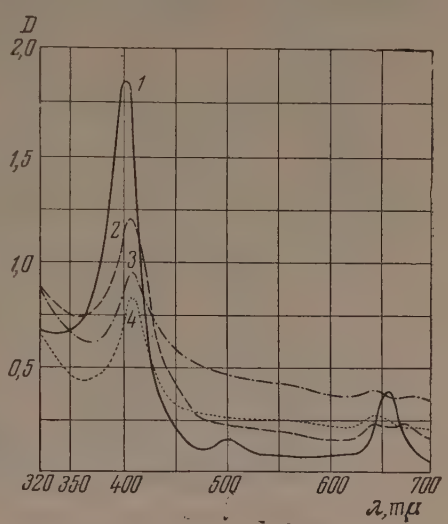
Из работ Фишера известно, что образование красного максимума связано с гидрированием IV-пиррольного ядра порфина; усиление этого максимума связано с заменой двух атомов водорода в феофитине на магний при образовании хлорофилла, при этом красный максимум смещается в коротковолновую часть спектра. Образование или разрыв циклопентанного кольца (V) приводит к небольшому смещению этого максимума в длинноволновую или в коротковолновую часть спектра. Фиолетовый максимум связан в основном с конъюгированной порфинной системой [3].

Таким образом, по изменениям в спектрах поглощения хлорофилла, находящегося под воздействием кислых или основных веществ, можно судить о тех превращениях, которые произошли с молекулой хлорофилла в наиболее характерной ее части — в форбинном кольце. Учитывая, что форбинное кольцо, повидимому, связано с белками, исследовалось влияние веществ, входящих в состав белков, — аминокислот. Кроме того было исследовано влияние некоторых других кислот и аминов. Спектры

глощения снимались (на спектрофотометре СФ-4) через 24 часа после иготовления раствора, когда реакция между хлорофиллом и примесью певала пройти наиболее полно. Значения поглощения на кривых даны относительных величинах.

Из аминокислот были взяты глютаминовая, аспарагиновая, аминоуксная и цистеин. Так как хлорофиллид и указанные кислоты раствоются в воде, было исследовано ияние различных концентраций их кислот на хлорофиллид.

Глютаминовая кислота ($HOOCCH \cdot NH_2(CH_2)_2COOH$) дает в воде слую реакцию; широко распространена в лках растений. На рис. 1 и 2 даны спект- поглощения хлорофиллида в воде с приавлением глютаминовой кислоты следуюих концентраций: 0,001, 0,01, 0,05, 0,1, 2, 0,5 и 1 нормальной. На рис. 1 дан общий ектр поглощения в диапазоне от 320 до 0 mμ. на рис. 2—только красный макси-



ис. 1. Влияние глютаминовой кислоты К) на спектр поглощения раствора хлорофиллида в воде: *1* — чистый раствор, —0,01 *N* ГК, *3* — 0,1 *N* ГК, *4* — 0,2 *N* ГК

ум спектра поглощения. Величина поглощения в фиолетовом максимуме (402 mμ) лорофиллида сильно уменьшается с увеличением концентрации глютаминовой кисло- (0,01 до 0,2 *N*). Очень незначительно, на несколько миллимикрон (4—5), фиолетый максимум смещается в длинноволновую часть. Влияние глютаминовой кислоты красный максимум поглощения хлорофиллида можно проследить на рис. 2. С повышеием концентрации глютаминовой кислоты наблюдаются изменения в молекулах хлофиллида, в спектре поглощения образуются два максимума при 642 mμ и при 675 mμ. Это выражается вначале в понижении поглощения в области красного максимума и раздвоении его при концентрации кислоты 0,001 *N*. С повышением концентрации глютаминовой кислоты поглощение в области красного максимума хлорофиллида возрастает при концентрациях кислоты от 0,01 до 0,1 *N*. При этом максимум поглощения при

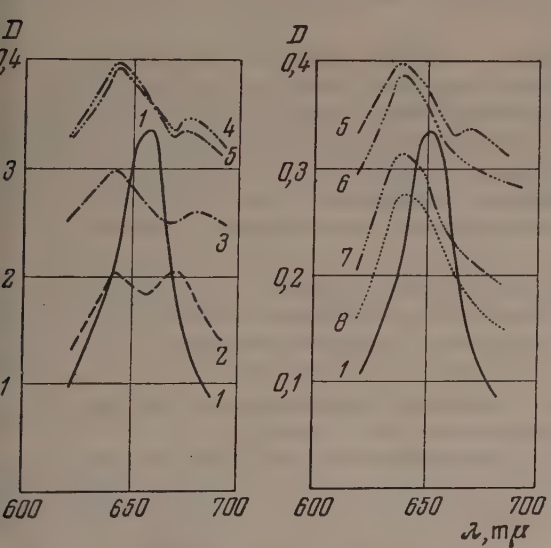


Рис. 2. Влияние глютаминовой кислоты (ГК) на спектр поглощения раствора хлорофиллида в воде (в области красного максимума): *1* — чистый раствор, *2* — 0,001 *N* ГК, *3* — 0,01 *N* ГК, *4* — 0,05 *N* ГК, *5* — 0,1 *N* ГК, *6* — 0,2 *N* ГК, *7* — 0,5 *N* ГК, *8* — 1 *N* ГК

2 mμ систематически растет, а максимум поглощения при 675 mμ уменьшается. Дальйшее увеличение концентрации кислоты (от 0,1 до 1 *N*) приводит к уничтожению ксимума при 675 mμ. Максимум при 642 mμ более четко выявляется, хотя величина глощения при этом падает. Повидимому, образуется некоторое количество феофорда, на что также указывает все большее и большее смещение фиолетового максимума сторону длинных волн. Возможно образование неустойчивых комплексов феофорда с неуспевшим разрушиться хлорофиллидом, о чем можно судить по образованию вого максимума при 675 mμ и его последующему исчезновению.

Аспарагиновая кислота ($HOOCCH \cdot NH_2CH_2COOH$) в водных растворах имеет явно выраженную кислую реакцию. В растениях она встречается в свободном виде; содержится в белках. Получены спектры поглощения хлорофиллида в воде с прибавлением небольших количеств аспарагиновой кислоты (0,0006, 0,0012, 0,0024 *N*). В фиолетовой области спектра наблюдается та же картина, которая имеет место при прибавлении к водному раствору хлорофиллида глютаминовой кислоты, т. е. постепенное понижение поглощения и очень незначительное смещение максимума.

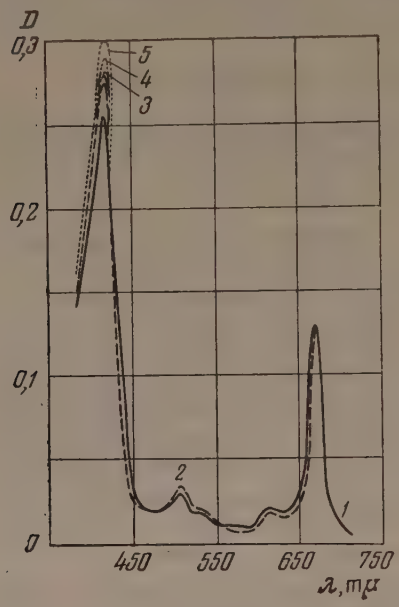


Рис. 3

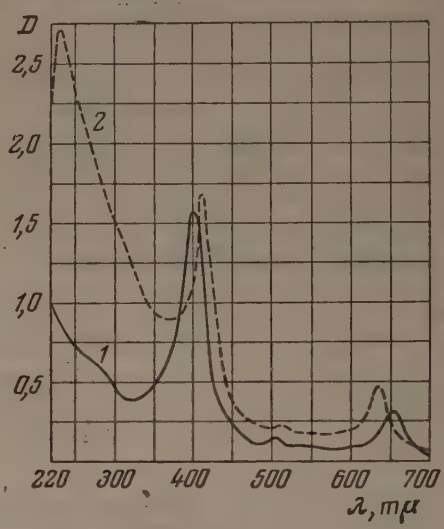


Рис. 4

Рис. 3. Влияние уксусной кислоты (УК) на спектр поглощения раствора хлорофилла *a* в бензоле: *1* — чистый раствор, *2* — 1/80 *N* УК, *3* — 1/40 *N* УК, *4* — 1/20 *N* УК, *5* — 1/10 *N* УК

Рис. 4. Влияние диэтиламина (ДЭА) на спектр поглощения раствора хлорофиллида в воде: *1*—чистый раствор, *2*—1 *N* ДЭА

в более длинноволновую часть спектра. В красной части спектра поглощения наблюдаются смещения максимума, похожие на те, которые были получены под влиянием глютаминовой кислоты, но образование феофорбида, повидимому, идет быстрее.

Аминоуксусная кислота (гликокол) (H_2NCH_2COOH) имеет нейтральную реакцию. Получены спектры поглощения хлорофиллида с добавлением аминоуксусной кислоты от концентрации 0,2 *N* до насыщенного раствора. Эти спектры поглощения показывают, что аминоуксусная кислота не изменяет молекулу хлорофиллида, а имеют место только межмолекулярные взаимодействия.

Аминокислоты — цистеин и цистин также не вносят больших изменений в спектр поглощения хлорофиллида.

Из жирных кислот были взяты уксусная, пальмитиновая и стеариновая. Эти кислоты добавлялись к хлорофиллу, растворенному в бензоле и в эфире. Действие этих кислот сводилось к увеличению фиолетового максимума поглощения с возрастанием концентрации кислоты (рис. 3). Красный максимум очень незначительно смещается в фиолетовую часть на 2—4 mμ для пальмитиновой кислоты и на 2 mμ для уксусной кислоты.

Следует отметить, что жирные кислоты с ростом концентрации повышают фиолетовый максимум, в то время как аминокислоты его снижают.

Таким образом, жирные кислоты ведут себя аналогично тому, что наблюдалось в опытах Красновского и др. [4] и Ливингстона и др. [5], которые исследовали образование молекулярных комплексов с полярными молекулами при концентрациях весьма значительно варьирующих. Изменения в спектрах хлорофилла были такими же.

Из основных веществ были исследованы амины: диэтиламин $(C_2H_5)_2NH$, диметиламин $(CH_3)_2NH$, β-нафтиламин $C_{10}H_7NH_2$ и пиридин C_5H_5N. Самое сильное из этих оснований — диэтиламин — смещает оба максимума в спектре поглощения хлорофиллида в среднюю его часть: на 10 mμ фиолетовый максимум и на 20 mμ красный (рис. 4). Среднее из этих оснований — диметиламин — смещает только красный максимум на 15 mμ в том же спектре. И самое слабое основание—β-нафтиламин — не смещает максимумов поглощения и оказывает действие на спектр поглощения хлорофиллида в воде, обратное слабым жирным кислотам.

Повидимому, действие оснований (аминов) приводит при высоких концентрациях к разрыву циклопентанного кольца (V). Действие пиридина на спектр поглощения хлорофиллида в воде следующее: поглощение в фиолетовом максимуме пони-

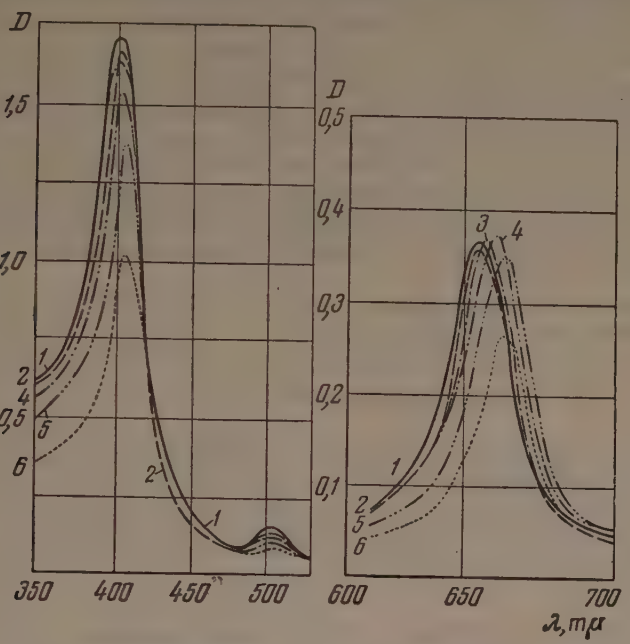


Рис. 5. Влияние пиридина (П) на спектр поглощения раствора хлорофиллида в воде: *1* — чистый раствор; *2*—0,1 *N* П, *3*—0,2 *N* П, *4*—1 *N* П, *5*—2 *N* П, *6*—5 *N* П

жается с увеличением концентрации пиридина, т. е. аналогично действию аминов, а красный максимум смещается в сторону длинных волн (рис. 5). Повидимому, пиридин даже при самых высших концентрациях (5 *N*) не разрывает циклопентанного кольца, а образует комплексы.

Кроме органических кислот, исследовалось действие соляной кислоты HCl, на хлорофиллид в воде. Это действие наиболее резко проявляется в изменениях в области красного максимума при 656 mμ в спектре поглощения хлорофиллида (рис. 6). При очень небольших концентрациях соляной кислоты (0,0011 *N*) наблюдается уменьшение поглощения. При увеличении концентрации до 0,0013 *N* максимум начинает раздваиваться, и при концентрации 0,0015 *N* наиболее резко проявляются два максимума приблизительно одинаковой высоты при 648 и 670 mμ. Дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты приводит к уничтожению максимума при 648 mμ и увеличению максимума поглощения при 670 mμ.

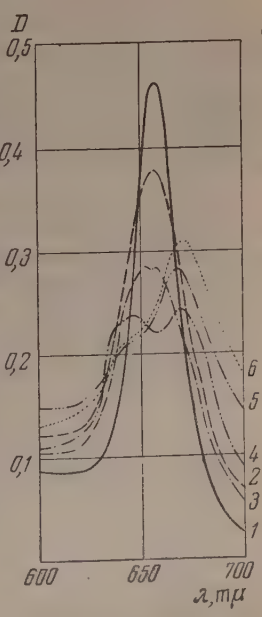


Рис. 6. Влияние соляной кислоты на спектр поглощения раствора хлорофиллида в воде: *1*—чистый раствор, *2*—0,0011 *N* HCl, *3*—0,0013 *N* HCl, *4*—0,0015 *N* HCl, *5*—0,0017 *N* HCl, *6*—0,0030 *N* HCl

Красный максимум при 670 mμ показывает, что из хлорофиллида удален магний и образовался феофорбид. Но этот процесс сопровождается,

вероятно, образованием неустойчивых комплексов феофорбида с неуспевшим разрушиться хлорофиллидом.

Таким образом, опыты указывают на возможность образования неустойчивых молекулярных комплексов хлорофилла с аминогруппами и другими основными группами белка, а также, еще легче, с карбоксильными группами. Возможно, что эти комплексы образуются за счет добавочных валентностей магния, как это предполагают школа А. Н. Теренина [6] и ряд других исследователей.

Комплексы эти могут образовываться как за счет кислых, так и, в значительной степени, за счет основных групп белковой молекулы.

Этот тип связи, возможно, и фиксирует форбинные части молекулы хлорофилла на поверхности белковых пластинок гранул хлоропласта.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Годнев Т. Н., Строение хлорофилла и методы его количественного определения.— Изд. АН БССР, Минск, 1952.
2. Wolken J. J., Schwertz F. A., J. Gen. Physiol., **37**, 111 (1953).
3. Рабинович Е., Фотосинтез, т. I.— ИЛ, М.; то же, т. II, 1953.
4. Евстигнеев В. Б., Красновский А. А., Гаврилова В. А., ДАН СССР, **70**, 261 (1950).
5. Livingston R., Watson W. F., McArdle J., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1542 (1949).
6. Теренин А. Н., Фотохимия хлорофилла и фотосинтез. — Изд. АН СССР, М., 1951.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Т. Н. ГОДНЕВА и Т. Н. ГОДНЕВА, Р. В. ЕФРЕМОВОЙ и Л. А. КРАВЦОВА

А. Н. Теренин. Что представляют собой наиболее эффективные кислоты в смысле сдвига спектра в красную сторону, в смысле появления красного максимума? Не происходило ли под действием кислот частичное устранение магния?

Т. Н. Годнев. При высоких концентрациях, конечно, происходило. Феофорбид магния имеет третичный азот и к нему, как и ко всем порфиринам, легко присоединяется кислота. Один максимум объясняется образованием комплекса кислоты с нетронутым хлорофиллидом, а второй — с феофорбидом. Опыты с соляной кислотой имеют тот интерес, что можно найти точку, где начинается удаление магния.

В. Л. Левшин. Чем отличается действие хлорофилла *a* от хлорофилла *b*?

Т. Н. Годнев. Хлорофилл *a* является преобладающим и всюду присутствующим во всех растениях, у которых имеется группа СОН; у некоторых растений, например у водорослей, совершенно отсутствует хлорофилл *b*, есть только *a*. Значит, основным является хлорофилл *a*, а хлорофилл *b* является добавочным компонентом, очень хорошо адаптирующимся к условиям. Оказывается, у теневых растений отношение содержания хлорофилла *a* к хлорофиллу *b* почти равно 2 : 1, у других растений—5 : 1. Для начала мы сосредоточили все внимание на хлорофилле *a*, поскольку хлорофилл *b* усложняет решение вопроса, а там, где их невозможно отделить, брали суммарно $a + b$.

Б. Я. Свешников. Флуоресцирует ли хлорофилл в растениях?

Т. Н. Годнев. Флуоресцирует, но очень слабо. Надо, может быть, искать какое-то состояние агрегации, в котором бы хлорофилл флуоресцировал; пока это не удавалось осуществить. О получении некоторых состояний хлорофилла, ассоциированного с белками, например, сообщал Ноар, но проверочные опыты опровергают это. Было сообщено, что удавалось получить адсорбаты на некоторых алюминатах, это тоже не подтверждается. Возможно, есть другая форма ассоциации хлорофилла с белками — липоидами, которая может флуоресцировать; она, вероятно, включает свободные молекулы, которые, комбинируясь с липоидами, дают заведомо флуоресцирующие молекулы. Этот вопрос требует серьезного изучения.

А. Н. Теренин. На природу аномально большого сдвига красного максимума поглощения хлорофилла в живом листе по сравнению с раствором и искусствен-

ыми адсорбатами, имеются две точки зрения: первая заключается в том, что возни-
ают комплексы с белком через посредство сильных кислотных групп белково-липо-
дной среды в живом листе, вызывающих смещение, которое не удается осуществить
обычном растворе и искусственных адсорбатах. Следует сказать, что вообще хлоро-
илл, как и его ближайший родственник порфирин, является кислотно-основным ин-
икатором. Поэтому под действием кислот и в комплексе с ними может возникнуть зна-
ительный сдвиг в поглощении. В искусственных системах мы пока значительного
двига не уловили, но зато при агрегации хлорофилла сразу осуществляется сдвиг
длинноволновую сторону такого же порядка, как и в живом листе. Отсюда возникла
торая точка зрения, которая довольно логично утверждает, что сдвиг спектра погло-
ения хлорофилла листа вызван агрегацией, наличием в хлорофилле коллоидных,
грегированных форм; они представляют собой двухмерные кристаллы (не трехмерные
бразования), сетку плотно уложенных молекул хлорофилла.

Следовательно, здесь возникают те же самые вопросы о миграции энергии, пере-
осе энергии, о поведении агрегатов, изменении их спектров, о которых мы здесь очень
ого говорили.

Далее, по поводу люминесценции живого листа возникает вопрос о том, что́ флу-
есцирует в живом листе — свободные молекулы хлорофилла, растворенные в ли-
иде, или же агрегированные формы. Это одна из проблем, которая сейчас стоит в по-
дке дня. Нужно сказать, что в листе из-за реабсорбции довольно трудно установить
ркальную симметрию между спектром люминесценции и спектром поглощения, что
азу же решило бы вопрос.

Следующие опыты были произведены А. А. Красновским. Он смотрел спектры
оминесценции и поглощения хлорофилла не в готовом, сложившемся листе, а в ли-
е, который содержится в темноте и только начинает зеленеть. Тогда можно пред-
олагать, что хлорофилл будет находиться в малой концентрации и не успеет агреги-
овать. В этом случае максимум оказался в гораздо более коротковолновой области
пектра, соответственно обычному раствору; по мере накопления хлорофилла макси-
ум постепенно продвигался в более длинноволновую область, соответственно тому,
го наблюдается обычно в листе.

Теперь относительно присоединения аддендов по магнию (это, конечно, вопрос
искутабельный). Действительно, несмотря на отсутствие атома металла в центре,
пектр поглощения порфирина под действием оснований и кислот сдвигается в ту или
угую сторону, в результате кислотно-основного взаимодействия с азотами. Однако
аши опыты по инфракрасным спектрам хлорофилла и его аналога—фталоцианина—
оказывают, что даже инфракрасные спектры, которые отражают глубокие изме-
ения, происходящие в молекуле, только тогда начинают чувствовать адденд, когда
ается атом металла в центре; без металла никаких спектральных изменений такого
орядка не получается. Поэтому, мне кажется, наиболее сильное взаимодействие про-
ходит в данном случае по атому магния, хотя это, вообще говоря, странно, потому
о атом магния принадлежит к законченной валентной структуре и побочных валентно-
ей явно не имеет. Это не атом железа, который может присоединить к себе адденды.
о тем не менее происходит такого рода воздействие, повидимому, через централь-
ый атом магния.

В. Л. Левшин. В живом листе флуоресценция крайне слаба, и наблюдается
льшой сдвиг спектра в красную часть. Нельзя ли так представить дело, что в живом
исте сложные органические молекулы образуют систему, которая и сдвигает спектр
раздо больше, чем агрегация. Об этом можно судить по аналогии с полиенами; там
мере усложнения цепи получается все больший сдвиг и меньшая люминесцентная
особность.

Л. А. Тумерман. Безусловно, вопрос о том, что́ люминесцирует,— агре-
рованный хлорофилл или свободные молекулы хлорофилла,— имеет для проблемы
руктуры хлоропласта существенное значение. Мне кажется, что вопрос мог бы
ть решен измерением длительности свечения. Известно, что выход флуоресценции
лорофилла в растворе достаточно высок, а в листе очень мал. Относительно длитель-
сти свечения хлорофилла в растворе есть косвенные данные, что она имеет порядок
личины 10^{-9} сек; относительно хлоропласта ничего не известно. Если бы удалось
мерить длительность свечения в хлоропласте и она оказалась бы того же порядка.
о и в растворе, это означало бы, что́ флуоресцируют свободные молекулы и что
оизведенные измерения выхода в хлоропласте ошибочны, потому что просто плохо
тена концентрация флуоресцирующих молекул хлорофилла. Если бы оказалось,
о выход и длительность изменяются параллельно, в сторону уменьшения при пе-
ходе от раствора к хлоропласту, это указывало бы на связь с процессом агрегации.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

М. М. ПАВЛЮЧЕНКО и И. Н. ЕРМОЛЕНКО

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

Продукт окисления целлюлозы двуокисью азота является хорошим гемостатическим веществом, способным рассасываться в тканях без анафилактических реакций организма. Он находит и другие применения в медицине, например в качестве адсорбционного носителя при введении лекарственных веществ.

В 1945 г. в США начал работать завод большой производительности по выпуску целлюлозы, окисленной двуокисью азота [1]. Этот продукт все шире внедряется в текстильной и других отраслях промышленности. Механизм реакции окисления целлюлозы до сих пор мало изучен. Эту реакцию мы и избрали предметом исследования, применяя спектральную методику в сочетании с химическими методами. Реакция проводилась по разработанному нами методу в специально сконструированной установке, подробно описанной ранее [2].

Абсорбционные спектры продуктов мы получали при помощи кварцевого фотоэлектрического спектрофотометра СФ-4. Для исследования применялись пленки целлофана.

α-Целлюлоза абсорбирует свет только в коротковолновой части ультрафиолетовой области. У β-целлюлозы обнаружен максимум поглощения при 358 mμ. В этой же области абсорбируют альдегиды, кетоны, фурфорол. γ-Целлюлоза имеет два максимума — при 346 и 420 mμ, связанные, повидимому, с уроновыми кислотами. Абсорбция света целлюлозой может быть вызвана хромофорными группами CHO, CO, $C\begin{matrix}O-\\ \\ O-\end{matrix}$, COOH, или загрязнениями [3].

Целлюлоза поглощает свет лишь в ультрафиолетовой и в инфракрасной областях. При окислении двуокисью азота поглощение света продуктом увеличивается в этих областях. В интервале 320÷400 mμ мы обнаружили поглощение, состоящее из системы полос при 330, 341,5, 355 и 365 mμ, как это представлено на рис. 1 для целлюлозы, окислявшейся при температуре 25°. Весьма интенсивная полоса находится в области 230÷270 mμ.

Продолжительное дополнительное откачивание окисленной целлюлозы под вакуумом, нагревание до 50°, отмывка в гексане не уменьшают интенсивности наблюдаемых полос поглощения. Эти опыты позволяют считать, что полосы поглощения спектра окисленной целлюлозы не вызываются абсорбцией света адсорбированными окислами азота или другими продуктами реакции. Однако для полной достоверности мы изучили спектры поглощения интересующих нас окислов азота.

Можно было допустить, что поглощение света обусловлено двуокисью азота, адсорбированной целлюлозой. Нами измерен спектр поглощения газообразной двуокиси азота, а также растворов двуокиси азота в органических растворителях.

Как известно, в газовой фазе в интервале температур —11÷+150° существует равновесная смесь $NO_2 + N_2O_4$. Полученный нами спектр рас-

твора N_2O_4 в органических растворителях: хлороформе, бензоле, CCl_4 и т. д., имеет полосу поглощения при 340 mμ (рис. 2) и совпадает по виду с рассчитанным Галлом и Блекетом [4] спектром газообразной N_2O_4. Отсюда можно допустить, что в растворе NO_2 присутствует в виде димера.

По этому признаку изученные растворители можно расположить в ряд. Наибольшая интенсивность полосы 340 mμ наблюдается в растворах в CCl_4, C_6H_6. Меньшая — в дихлорэтане и еще меньшая — в $CHCl_3$. Таким образом, спектры N_2O_4, а также NO_2 не соответствуют спектру окисленной целлюлозы. Другим газообразным продуктом, который может адсор-

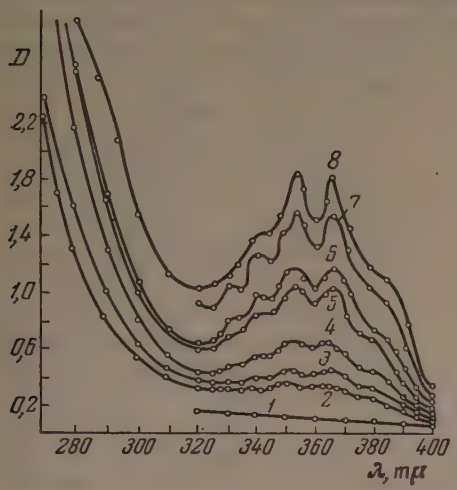


Рис. 1

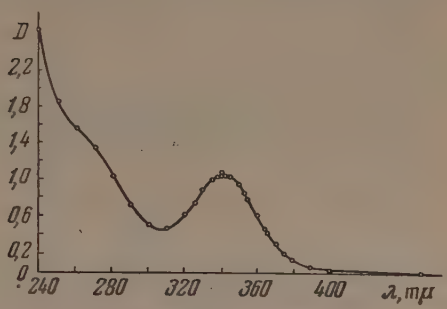


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения целлюлозы, окислявшейся двуокисью азота различное время: *1*—исходная целлюлоза, *2*— 445 мин, *3* —285 мин, *4* — 180 мин, *5* — 140 мин, *6*—10 мин, *7*—20 мин, *8*—45 мин. $D = \lg\frac{I}{I_0}$

Рис. 2. Спектр поглощения раствора N_2O_4 в $CHCl_3$

бироваться на целлюлозе, является NO. Окись азота является продуктом реакции окисления целлюлозы. Спектр ее лежит в области длин волн меньше 280 mμ. При 226 mμ наблюдается узкая полоса с коэффициентом поглощения в максимуме $K = 9{,}3 \pm 0{,}1$. При 235 mμ имеется слабая полоса поглощения ($K \sim 0{,}6$). В области 320÷400 mμ окись азота не поглощает, следовательно, она не является причиной возникновения наблюдаемых нами полос в спектре окисленной целлюлозы. Окись азота в присутствии NO_2 дает трехокись азота, однако ряд авторов считают, что N_2O_3 представляет собой эквимолекулярную смесь $NO + NO_2$. Плотность пара соответствует формуле N_2O_3 лишь для сухого газа.

В спектре N_2O наблюдается полоса при 226 mμ, имеющаяся и в спектре NO. Ряд полос в области 320÷400 mμ связан, как мы полагаем, с неполной осушкой. Коэффициент поглощения их очень мал ($K \sim 0{,}4$). Известно, что вода реагирует с N_2O_3, давая HNO_2. Наше предположение подтверждается спектром N_2O_3, снятым без осушки газа. В последнем случае интенсивность полос в области 320÷400 mμ значительно больше.

Интенсивность поглощения неосушенного газа больше, чем осушенного не только в области 320÷400 mμ, но и вблизи 226 mμ. Не исключена возможность, что больший коэффициент поглощения в максимуме полосы 226 mμ в случае N_2O_3 по сравнению с этой полосой для NO (11 вместо 9,4) обусловлен лишь наложением поглощения примесей (HNO_2).

По литературным данным, спектр N_2O_3 имеет диффузные полосы при 3850 Å.

Итак, спектр окисленной целлюлозы не соответствует спектрам окислов азота. Несмотря на тщательную сушку, полностью удалить воду из целлюлозы, как это известно из литературных данных, не удается. С дру-

гой стороны, вода является одним из продуктов реакции. Поэтому можно ожидать образования азотной и азотистой кислот при взаимодействии окислов азота с водой. Азотная и азотистая кислоты, адсорбируясь на целлюлозе, могут либо сами абсорбировать свет, либо образовывать эфиры, абсорбирующие свет. Хорошо изученный спектр HNO_3 не соответствует спектру окисленной целлюлозы.

Мы измерили поглощение пленок нитроцеллюлозы с содержанием азота 11 и 12%. Кривая поглощения представлена на рис. 3. Аналогичное поглощение имеет и изученный нами раствор нитроцеллюлозы в метиловом спирте.

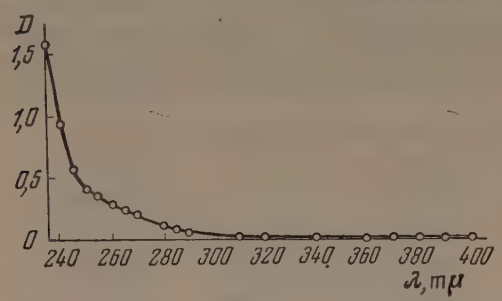


Рис. 3. Спектр поглощения нитроцеллюлозы

Известные спектры органических нитратов сходны со спектром нитроцеллюлозы. В спектре нитроцеллюлозы отсутствуют полосы поглощения в области 320 ÷ 400 mμ, т. е. эти полосы в спектре окисленной целлюлозы не вызываются ни азотной кислотой, ни эфиром целлюлозы.

Мы получили спектр водного раствора HNO_2 в смеси с HNO_3 и NO. Спектр азотистой кислоты имеет большое сходство со спектром поглощения окисленной целлюлозы, хотя максимумы полос поглощения HNO_2 несколько смещены в длинноволновую область.

Несмотря на сходство их абсорбционных спектров, предположение о том, что поглощение окисленной целлюлозы вызвано адсорбированной HNO_2, казалось нам мало вероятным. Мы исходим из того, что, как уже отмечалось, длительное откачивание под вакуумом, нагревание и действие неводного растворителя не только не приводят к исчезновению поглощения при 320÷400 mμ, но даже не уменьшают его, как это можно было бы ожидать в случае адсорбированной кислоты. Действие же воды, даже кратковременное, приводит к исчезновению полос поглощения.

С другой стороны, известно, что при действии на спирты двуокиси азота или HNO_2 в момент ее образования весьма легко образуются эфиры азотистой кислоты, которые также легко разлагаются при действии воды.

Мы предположили, что в ходе окисления целлюлозы двуокисью азота образуется нитрит целлюлозы, который и обусловливает поглощение в области 320÷400 mμ. Пленка нитроцеллюлозы после продолжительного выдерживания в NO_2 и кратковременного откачивания, как это мы наблюдали, не дает полос поглощения в области 320÷400 mμ, что является дополнительным доводом против предположения о прочной адсорбции окислов азота или кислот целлюлозой. В нитроцеллюлозе спиртовые группы уже этерифицированы, и нитрит целлюлозы здесь не образуется.

Если обратиться к литературным данным по свойствам органических нитритов, то наблюдаемые нами свойства окисленной целлюлозы легко объясняются. Известно, что нитриты часто являются промежуточными продуктами при окислении парафинов окислами азота.

Были изучены спектры поглощения продуктов взаимодействия двуокиси азота с избытком низших спиртов — метилового, этилового и бутилового. Вид этих спектров в области 320÷400 mμ совпадает с видом спектра продуктов окисления целлюлозы. Здесь, в случае низших спиртов, при действии двуокиси азота происходит та же реакция этерификации спиртовых групп, приводящая к образованию нитрита, что и в случае целлюлозы. Это подтверждается также изучением спектров чистых нитритов, имеющих аналогичный вид. Мы получили спектр изоамилнитрита

и его раствора в гексане, представленный на рис. 4. Этот спектр по форме совпадает с описанными в литературе спектрами метилнитрита, этилнитрита, β-октилнитрита и др. Таким образом, систему полос в области 320÷400 mμ в спектре окисленной целлюлозы можно отнести к хромофорной группе нитрита как целому или, возможно, лишь к —N=O.

Измеряя спектры поглощения образцов целлюлозы различного времени окисления, можно по изменению оптической плотности в максимуме поглощения следить за изменением содержания нитрита целлюлозы в ходе реакции. Для этой цели мы выбрали максимум поглощения при 365 mμ. Оптическая плотность пленок окисленной целлюлозы, измеренная при этой длине волны в зависимости от времени окисле-

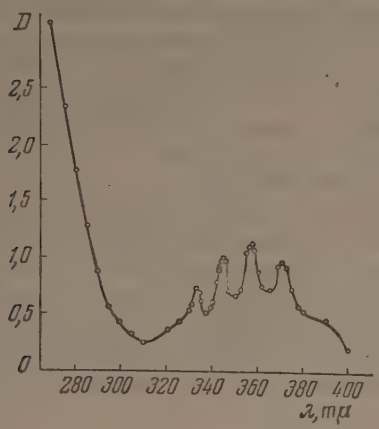


Рис. 4

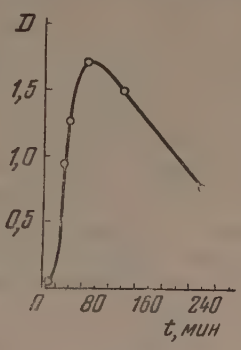


Рис. 5

Рис. 4. Спектр поглощения изоамилнитрита

Рис. 5. Изменение содержания нитрита в целлюлозе в зависимости от времени ее окисления при температуре 31°

ния при 31°, представлена на кривой рис. 5, из рассмотрения которого можно заключить, что содержание нитрита проходит через максимум.

Уменьшение содержания нитрита идет одновременно с ростом содержания карбоксильных групп. Это позволило нам допустить, что нитрит целлюлозы является промежуточным продуктом реакции.

В связи с полученными нами спектрами органических нитритов, окислов азота, их растворов и азотистой кислоты представляло интерес сопоставить их со спектром соли азотистой кислоты.

Спектр поглощения концентрированного водного раствора нитрита натрия в области 320÷400 mμ имеет лишь один максимум (рис. 6). Здесь же, как видно из кривой рис. 2, лежит и максимум поглощения растворов NO_2 в ряде растворителей. Подобный характер поглощения в этой области известен для ряда органических нитросоединений. Спектр иона NO_2, изученный Фридманом [5], имеет, кроме этой полосы низкой интенсивности, весьма интенсивную полосу при 211 mμ, которую связывают с переходом электрона от иона NO_2 к молекуле растворителя.

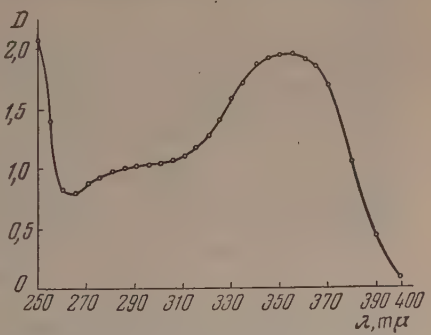


Рис. 6. Спектр поглощения водного раствора $NaNO_2$

Спектр поглощения азотистой кислоты, как мы видим, отличается от спектра ее солей и в то же время сходен со спектром эфиров азотистой

кислоты. Это является доказательством того, что строение HNO_2 отлично от строения ее солей, она включает ту же хромофорную группу, что и эфир азотистой кислоты. Следовательно, азотистая кислота должна иметь следующее строение: H—O—N=O. В поглощении иона NO_2 участвуют, повидимому, электроны хромофорной группы $-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$. В поглощении азотистой кислоты, возможно, участвуют оба хромофора.

Поглощение нитрита при 320÷400 mμ состоит из четырех отдельных полос. Кун и Леман [6], на основании исследования оптической анизотропии этих полос у β-октилнитрита, полагают, что последние принадлежат к различным электронным, а не колебательным переходам.

В спектрах окисленной целлюлозы, измеренных после ее отмывки в воде, полоса поглощения отсутствует. Отсюда можно заключить, что в реакции не происходит образования значительного количества нитросоединений, так как последние водой не омываются.

Интенсивную полосу поглощения в спектре окисленной целлюлозы, снятом после обработки образцов водой, лежащую при 210—220 mμ, и слабую полосу при 280 mμ мы отнесли соответственно к карбоксильным и карбонильным группам, которые определялись в образцах химическими методами и, по литературным данным, поглощают в этих областях.

Таким образом, полученные нами результаты показывают наличие в продукте нитритных групп. Их содержание в течение реакции проходит через максимум. Это позволяет нам утверждать, что нитрит целлюлозы является промежуточным продуктом реакции.

Представлялось интересным как с практической точки зрения, так и для выяснения механизма процесса исследовать характер протекания реакции при различных температурах. Этот вопрос подвергается изучению впервые. При помощи нашей установки было проведено окисление целлюлозы при 25, 31, 44 и 65°.

Определение содержания карбоксильных групп кальций-ацетатным методом показывает, что предельное содержание карбоксильных групп уменьшается с повышением температуры окисления.

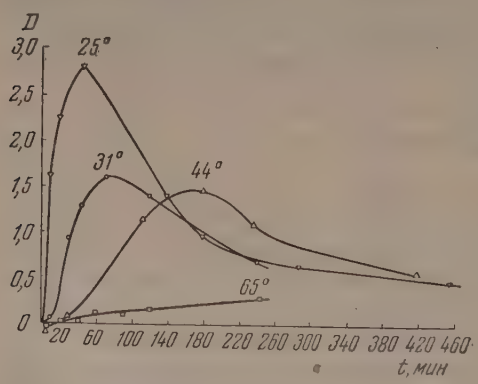


Рис. 7. Изменение содержания нитрита в продукте в зависимости от времени окисления при различных температурах

Проведено также спектральное исследование содержания нитрита в продуктах различного времени окисления при разных температурах. С повышением температуры максимальное содержание нитрита падает и максимум достигается за больший промежуток времени от начала опыта, как это видно из рис. 7.

В опыте окисления при 65° максимума на кривой содержания нитрита не обнаруживается. В случае окисления при 25° максимум достигается за 45 мин, при 31°— за 70 мин, при 44° — за 180 мин. В то время как максимальное содержание нитрита значительно уменьшается с повышением температуры, предельное содержание, достигаемое за большое время реакции, мало зависит от температуры.

Выводы

1. Спектроскопические исследования окисления целлюлозы двуокисью азота показали целесообразность применения спектральной методики к

зучению механизма реакции окисления целлюлозы. Применение спект-
альной методики дало возможность установить образование одного из
лавных промежуточных продуктов реакции — нитрита целлюлозы, что
е было до сего времени установлено химическими методами, а также из-
енение его содержания с течением времени и влияние температуры на
одержание нитрита целлюлозы.

2. Спектральная методика дает возможность следить за ходом образо-
ания карбоксильных и карбонильных групп в процессе окисления, а
акже позволяет установить влияние ряда факторов (времени, темпера-
уры) на образование карбоксильных групп.

3. Все это дает нам возможность более глубоко проникнуть в сущность
эханизма столь сложной реакции, какой является окисление целлюлозы.

Белорусский гос. университет
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

Kenyon R. L., Hasek R. H., Davy L. G., Broadbooks K. I., Ind. Eng. Chem., **41**, *1*, 2 (1949).
Павлюченко М. М., Ермоленко И. Н., Уч. зап. БГУ, Серия химич. (1955).
Freiber E., Koll. ZS., **130**, *1*, 39 (1953).
Hall T. C., Blacet F. E., J. Chem. Phys., **20**, *11*, 1745 (1952).
Friedman H. L., J. Chem. Phys., **21**, *2*, 319 (1953).
Kuhn W., Lehmann H. L., ZS. Electroch., **37**, 549 (1931).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ М. М. ПАВЛЮЧЕНКО и И. Н. ЕРМОЛЕНКО

А. Н. Севченко. Обладают ли эти продукты люминесценцией? Изучал ли
го-либо их комбинационное рассеяние?

М. М. Павлюченко. Есть указания, что всякая очищенная целлюлоза может
авать свечение.

Насколько нам известно, спектральные исследования продуктов реакции окисле-
ия не проводились.

В. К. Матвеев. Установлено ли химическим путем наличие азота и азотистой
ислоты?

М. М. Павлюченко. Анализ на азот проводили довольно тщательно. Это
резвычайно кропотливая работа, каждая точка требовала нескольких часов работы,
чтобы построить кривые нужно было затратить десятки часов, в то время как спек-
ральный анализ в течение нескольких минут дает полную кривую. По химическому
нализу и по данным спектрального анализа наблюдается одинаковый ход кривых.
азотистая кислота обнаруживается качественной пробой.

А. Н. Севченко высказывает пожелание, чтобы в дальнейшем к исследованию
еллюлозы применялись не только спектры поглощения, но и метод комбинационного
ассеяния и метод инфракрасной спектроскопии. Они сейчас достаточно доступны,
в этом направлении желательно развивать работу.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

П. П. ФЕОФИЛОВ

ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

(Краткое содержание доклада)*

Специфика поляризованной люминесценции кристаллов кубической системы определяется тем, что анизотропные центры люминесценции, введенные в оптически изотропные кубические кристаллы или создаваемые в них, ориентируются вдоль тех или иных осей симметрии кристаллов. Характер ориентации определяется кристаллохимическим строением системы, природой люминесцирующих центров и характером их внедрения в кристаллическую решетку основного вещества. Кристаллы, содержащие симметрично ориентированные анизотропные центры, следует рассматривать как квази-изотропные системы, поскольку, несмотря на отсутствие у них дихроизма и двойного лучепреломления, степень поляризации люминесценции таких кристаллов оказывается резко зависящей от относительного положения плоскости поляризации возбуждающего света и осей симметрии кристалла. Исследование последней зависимости позволяет однозначно установить характер ориентации центров, что, в свою очередь, дает возможность, с одной стороны, пролить свет на природу люминесцирующих центров и, с другой стороны, высказать определенные соображения о характере расположения чужеродных атомов и ионов в данной кристаллической решетке.

Исследование фотохимических процессов, протекающих в ионных кристаллах, содержащих центры окраски, под действием поляризованного света, позволяет сделать однозначный выбор между двумя возможными вариантами осцилляторной модели, описывающей люминесцирующие центры окраски.

Ориентированность отдельных люминесцирующих центров вдоль осей симметрии кубических кристаллов вносит специфику в метод поляризационных диаграмм, развитый С. И. Вавиловым для установления природы (мультипольности) элементарных осцилляторов, при помощи которых может быть описан процесс люминесценции. Применив метод поляризационных диаграмм, распространенный им на случай кубических кристаллов, автор смог установить электрический дипольный характер люминесценции центров окраски в ионных кристаллах и обнаружить в спектре люминесценции ионов европия, введенных в кристаллическую решетку флюорита, линии, соответствующие излучателям четырех различных типов.

Л. А. ТУМЕРМАН

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Краткое содержание доклада)

В докладе дан обзор группы работ Бернаноза и его сотрудников. В работах исследовалась люминесценция ряда акридиновых красителей и других веществ при возбуждении непосредственным действием электрического поля. Явление наблюдалось при помещении в переменное электрическое поле целлофановых пленок или тонких листков бумаги, прокрашенных водными или спиртовыми растворами соответствующих веществ. В ряде случаев, особенно на карбазоле, наблюдалась также электрофотолюминесценция — явление, заключающееся в том, что при предварительном интенсивном освещении окрашенной пленки дневным светом или светом ртутной лампы яркость электролюминесценции во много раз превосходит нормальную яркость при той же напряженности поля. Это добавочное свечение, обусловленное предварительным фотовозбуждением, затухает по приближенно экспоненциальному закону в течение 20—25 мин, после чего устанавливается стабильное темновое значение интенсивности электролюминесценции.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

---

* Подробная статья опубликована в УФН, 58, 69 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Н. Д. ЖЕВАНДРОВ

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ДИАГРАММЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Введение

Исследование поляризации люминесценции молекулярных монокристаллов позволяет получать ценные сведения о строении и анизотропии как кристаллических решеток, так и самих молекул, их образующих. Если в первом приближении пользоваться и в случае кристалла осцилляторной моделью молекулы, которая позволила детально разобраться в явлениях поляризованной люминесценции растворов, то можно сказать, что поляризация люминесценции монокристалла определяется двумя факторами анизотропии: первый фактор — это ориентация осциллятора излучения относительно осей молекулы (т. е. относительно ее структурного скелета), второй — ориентация самой молекулы в решетке (т. е. взаимная ориентация осей молекулы и кристаллографических осей).

Если один из этих факторов известен из независимых данных, то по поляризации люминесценции в принципе можно определить второй. Так, если из рентгеноструктурных данных известна ориентация молекул в решетке, то поляризация люминесценции дает возможность определить ориентацию излучающего осциллятора относительно молекулярных осей. Такие результаты в последнее время получены, например, Бродерсеном [1] для нафталина, Пестейлем [2] для стильбена, нафталина, дифенила, аценафтена, флуорена и других соединений, Гангули и Чоудхури [3] для антрацена, пирена, фенантрена и бензила.

Возможна и обратная постановка вопроса.

Из сопоставления поляризационных спектров флуоресцирующих растворов со спектрами поглощения удается установить ориентацию осцилляторов поглощения и излучения относительно структурных элементов молекулы. Зная ориентацию осциллятора излучения в молекуле, можно поставить задачу: определить ориентацию молекул того же вещества в кристаллической решетке. При этом делается предположение, что в кристалле взаимодействие между молекулами существенно не влияет на излучательные свойства отдельных молекул, в частности, на ориентацию осциллятора излучения. Получение оптических данных об ориентации молекул в кристаллической решетке может быть ценным вспомогательным средством к рентгеноструктурному анализу, методы которого в случае органических кристаллов весьма сложны и громоздки.

Очевидно, что для поставленной цели недостаточно измерить поляризацию флуоресценции по какому-либо одному направлению. Необходимо определить пространственное распределение поляризации излучения. В работах некоторых авторов (в частности с нафталином) измерения велись в трех направлениях, перпендикулярных к граням монокристаллического параллелепипеда, вырезанного так, что его ребра совпадали с кристаллографическими осями. Это давало полную трехмерную картину. Такие измерения требуют изготовления соответствующих монокристаллов. Среди органических молекулярных кристаллов много таких, которые при возгонке образуют тонкие монокристаллические пластинки.

Такой метод изготовления монокристаллов весьма легок и прост. Но в этом случае невозможны измерения по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Их можно заменить измерением зависимости поляризации флуоресценции от угла между направлением наблюдения и нормалью к поверхности пластинки в возможно большем интервале изменения угла.

Аналогичные характеристики изучались для флуоресцирующих растворов Вавиловым [4] и Феофиловым [5]. В растворах пространственное распределение поляризации излучения характеризуется двумя направлениями — направлением наблюдения и направлением электрического вектора возбуждающего света. В кристаллах поляризация флуоресценции не зависит от поляризации возбуждающего света [6] и полностью определяется направлением наблюдения. Зависимости степени поляризации кристалла от угла наблюдения можно назвать (как это принято и для растворов) поляризационными диаграммами. Очевидно, что поляризационные диаграммы будут различны для различных ориентаций самого кристалла, т. е. для разных углов поворота его вокруг нормали к поверхности кристаллической пластинки.

Поляризационные диаграммы флуоресцирующих растворов представляют большой интерес в том отношении, что позволяют экспериментально определять мультипольность элементарных излучателей, так как они различны для случаев поглощения и излучения света разными мультиполями (диполями, квадруполями и т. д.). В кристаллах дело обстоит несколько иначе. Если две ориентированные среды (кристаллы) состоят из излучателей, обладающих разным распределением излучения в пространстве, но одинаковым распределением поляризации, то поляризационные диаграммы этих кристаллов одинаковы, в то время как поляризационные диаграммы растворов в аналогичном случае различны.

Например, у электрического диполя и квадруполя различны диаграммы излучения. Интенсивность в направлении, составляющем угол α с осью мультиполя, для диполя пропорциональна $\sin^2\alpha$, а для квадруполя — $\sin^2 2\alpha$; пространственное же распределение поляризации излучения у них одинаково. Кристаллы, построенные из одинаково ориентированных диполей или квадруполей, будут обладать также одинаковой поляризационной диаграммой (в выражении степени поляризации $P = \frac{I_\parallel - I_\perp}{I_\parallel + I_\perp}$ сократятся соответственно $\sin^2\alpha$ или $\sin^2 2\alpha$). Ничего принципиально отличного не будет и в случае кристалла с любым числом различных ориентаций диполей или квадруполей (здесь сократятся соответственно члены $(\sin^2\alpha_1 + \sin^2\alpha_2 + \sin^2\alpha_3 + \cdots)$ и $(\sin^2 2\alpha_1 + \sin^2 2\alpha_2 + \sin^2 2\alpha_3 + \ldots)$.

В изотропных же растворах случаи диполя и квадруполя дают различные поляризационные диаграммы, потому что флуоресценция может быть поляризована только при анизотропном возбуждении, а при этом диполи и квадруполи определенной ориентации будут возбуждаться неодинаково и дадут разный вклад в суммарную поляризацию излучения. Здесь, таким образом, играет важную роль различие диаграмм излучения диполей и квадруполей, несущественное в кристаллах при изотропном возбуждении.

Очевидно, что кристаллы, построенные из излучателей с разным пространственным распределением поляризации излучения, будут обладать различными поляризационными диаграммами (например в случае электрического диполя и магнитного диполя).

Таким образом, поляризационные диаграммы как метод определения мультипольности излучателей в кристаллах обладают меньшей общностью, чем в изотропных средах.

Однако в кристаллах, как указано выше, они позволяют решать другую задачу — определения ориентации молекул в решетке.

Феофиловым [7] исследована методом поляризованной люминесценции

ориентация элементарных осцилляторов в кристаллах щелочно-галоидных соединений кубической системы. Такие кристаллы оптически изотропны. Органические молекулярные кристаллы, как правило, принадлежат к более сложным системам (во многих случаях — к моноклинной). Они оптически анизотропны, и при исследовании их поляризованной люминесценции необходимо принимать во внимание двойное преломление.

1. Объект исследования

В качестве объекта исследования целесообразно выбрать сначала вещество, для которого известны, во-первых, ориентация осциллятора излучения в молекуле, во-вторых, оптическая анизотропия кристалла (его индикатриса, т. е. зависимость показателей преломления от направления в кристалле), чтобы можно было внести в измеряемую поляризацию флуоресценции кристалла соответствующие поправки, и, в-третьих, из рентгеноструктурных или иных независимых данных известна ориентация молекул в кристаллической решетке, чтобы с этими данными можно было сравнить ориентацию, полученную из измерений поляризации флуоресценции.

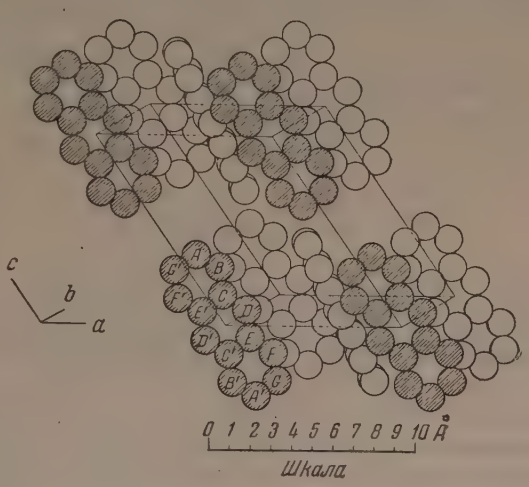


Рис. 1. Положение молекул антрацена в элементарной ячейке

В настоящей работе объектом исследования был выбран антрацен, для которого все перечисленные выше данные известны.

Осциллятор излучения в молекуле антрацена лежит в плоскости молекулы и направлен по ее поперечной оси. Это следует как из теоретических расчетов [8, 9], так и из экспериментальных данных, в частности из исследования спектров поглощения [10] и поляризационных спектров растворов антрацена [11] и его производных [12].

Индикатриса кристалла антрацена исследована в работе Обреимова и сотрудников [13]. Ими измерены показатели преломления для разных углов в плоскости (010) и получено соответствующее сечение индикатрисы.

Рентгеноструктурный анализ кристаллического антрацена был проделан Робертсоном в 1933 г. [14] и позже повторен Робертсоном с сотрудниками в 1950 г. [15]. Кристаллическая решетка антрацена принадлежит к моноклинной системе. Для элементарной ячейки Робертсоном получены следующие данные:

$$a = 8{,}56\,\text{Å},\ b = 6{,}04\,\text{Å},\ c = 11{,}16\,\text{Å},\ \beta = 124°42'.$$

Элементарная ячейка содержит две молекулы. Молекулы расположены в узлах решетки и в центрах граней (001) (рис. 1). Ориентация тех и других молекул различна. Ниже приведены углы между осями молекулы и осями кристалла. Эти углы определяют ориентацию молекул в узлах решетки по новым данным Робертсона. Значения, приведенные в [15], значительно отличаются от старых данных, опубликованных в 1933 г.

	L	M	N
a	119°,7	71°,3	36°,2
b	97°	26°,6	115°,5
c'	30°,6	71°,8	66°,2

Здесь L, M, N — оси молекулы антрацена (L — продольная, M —поперечная, N — нормаль к плоскости молекулы), a, b, c' — оси кристалла (a и b — кристаллографические оси, c' — перпендикулярна к плоскости ab).

Положение молекул в центрах граней (001) получается из положения молекул в узлах при помощи отражения в плоскости (010) или поворота вокруг оси b и смещения на $\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}b$. Так как осциллятор излучения направлен по поперечной оси молекулы, то нас более всего интересует ориентация именно этих осей молекул в решетке. На рис. 2 представлена осцилляторная схема элементарной ячейки кристалла антрацена.

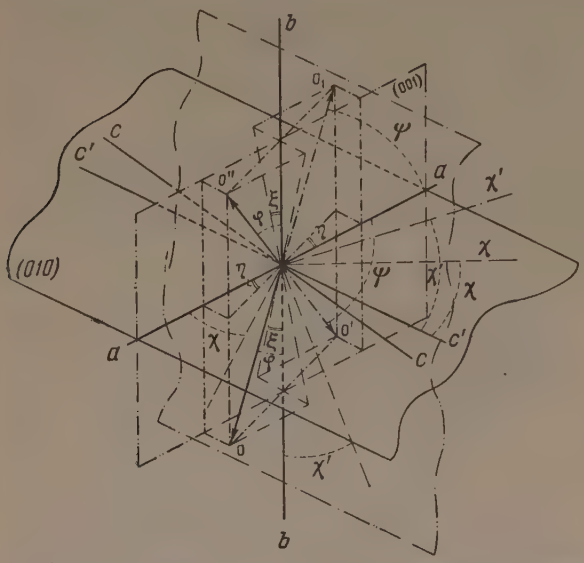


Рис. 2. Осцилляторная схема элементарной ячейки кристалла антрацена

Осцилляторы излучения 00_1 и $0'0''$ (поперечные оси молекул антрацена, расположенных в узлах и в центре грани) составляют с осями b и a углы $\varphi=26,°6$, $\psi=71°,3$. Оба осциллятора лежат в плоскости, проходящей через ось b и составляющей с плоскостью ab угол η. Угол между осью b и проекцией каждого из осцилляторов на плоскость bc' равен ξ. Углы η и ξ легко подсчитать: $\eta=44°$, $\xi=19°,3$.

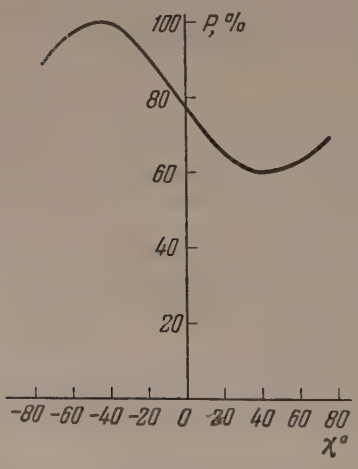


Рис. 3. Положительная поляризационная диаграмма, рассчитанная по рентгеноструктурным данным

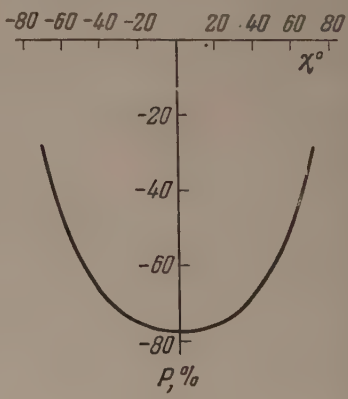


Рис. 4. Отрицательная поляризационная диаграмма, рассчитанная по рентгеноструктурным данным

Далее можно подсчитать для такой осцилляторной схемы зависимость степени поляризации излучения $P=\frac{I_{\parallel}-I_{\perp}}{I_{\parallel}+I_{\perp}}$ от направления наблюдения — от угла χ, отсчитываемого от оси c' в плоскости ac' или в плоскости bc'.

Для первого случая (угол χ лежит в плоскости ac'):

$$P(\pm\chi) = \frac{\cos^2\varphi - \sin^2\varphi\cos^2(\eta \pm \chi)}{\cos^2\varphi + \sin^2\varphi\cos^2(\eta \pm \chi)}. \quad (1)$$

Для второго случая (угол χ лежит в плоскости bc'):

$$P(\pm\chi) = \frac{2\cos^2\psi - [\sin^2\psi\cos^2(\xi \mp \chi) + \sin^2\psi\cos^2(\xi \pm \chi)]}{2\cos^2\psi + [\sin^2\psi\cos^2(\xi \mp \chi) + \sin^2\psi\cos^2(\xi \pm \chi)]}. \quad (2)$$

Подставив в формулы (1) и (2) приведенные выше значения углов φ, η, ψ и ξ, можно рассчитать поляризационные диаграммы кристалла антрацена для случаев, когда кристалл ориентирован так, что ось b параллельна главному направлению поляриметра (1), и так, что ему параллельна ось a (2). Полученные результаты изображены на рис. 3 и 4. В первом случае поляризация положительна в широком интервале углов, во втором — отрицательна. Будем условно называть их «положительной» и «отрицательной» поляризационными диаграммами.

2. Методика и результаты экспериментов

Монокристаллы получались возгонкой очищенного антрацена в фарфоровых тиглях. Они получаются в виде очень тонких пластинок (толщиной порядка 10 μ), которые можно при помощи иглы посадить на оптический контакт на стеклянную или кварцевую подложку. Поверхностью пластинки является плоскость (001). Из большого числа образующихся при возгонке монокристаллов отбираются наилучшие — строго одиночные, однородные, без дефектов и трещин. Края монокристалла желательно диафрагмировать для устранения их деполяризующего влияния.

Монокристалл на подложке устанавливается на вертикальной оси гониометрической установки так, что ось лежит в его плоскости. По лимбу гониометра может передвигаться поляриметр Корню, установленный так, что его оптическая ось проходит через центр вращения. Это дает возможность измерять поляризацию флуоресценции по разным направлениям, определяемым углами χ. Кроме того, кристалл укрепляется еще в специальном держателе с вертикальным лимбом и может вращаться вокруг горизонтальной оси, проходящей через середину кристалла. Это необходимо для варьирования ориентации монокристалла.

Возбуждение флуоресценции производилось светом ртутной лампы в области линии 365 $m\mu$. Направление и поляризация возбуждающего света роли не играют, так как поляризация флуоресценции монокристалла не зависит от анизотропии возбуждения. В большинстве случаев флуоресценция возбуждалась естественным светом по нормали к поверхности кристалла со стороны, противоположной наблюдению. Поляризация флуоресценции кристалла, очевидно, зависит от его ориентации. При измерениях по нормали к поверхности кристалла поляризация флуоресценции определяется углами между проекциями осцилляторов на эту поверхность, т. е. на плоскость (001). Как видно из осцилляторной схемы, эти проекции расположены симметрично относительно кристаллографических осей a и b, причем ось a — биссектриса тупого угла между проекциями, а ось b — биссектриса острого угла между ними. Если вращать кристалл вокруг горизонтальной оси, то степень поляризации $P = \frac{I_\parallel - I_\perp}{I_\parallel + I_\perp}$ флуоресценции по нормали к кристаллу будет плавно изменяться ($I_\parallel$ — компонента, параллельная главному направлению поляриметра, $I_\perp$ — перпендикулярная к ней). Положительный экстремум азимутальной зависимости поляризации соответствует такой ориентации, когда вертикальна ось b, а отрицательный — когда вертикальна ось a.

Характерная азимутальная зависимость поляризации флуоресценции одного из исследованных монокристаллов антрацена приведена на рис. 5.

Азимуты, соответствующие экстремумам, определяют те положения кристалла, для которых надо измерять «положительные» и «отрицательные» поляризационные диаграммы. Очевидно, для каждого вида диаграмм имеются два таких положения, отличающихся одно от другого на 180°. Для повышения точности и исключения случайных ошибок диаграммы измерялись для всех четырех азимутов.

Таким способом было исследовано значительное количество (несколько десятков) монокристаллов антрацена. Результаты получились следующие.

Отрицательные поляризационные диаграммы во всех монокристаллах имеют одинаковый вид и качественно согласуются с отрицательной диаграммой, построенной на основании рентгеноструктурных данных. Типичная экспериментальная отрицательная диаграмма приведена на рис. 6. По абсолютному значению измеренная поляризация меньше теоретической, причем в разных кристаллах эта разница не одинакова. Объяснено это

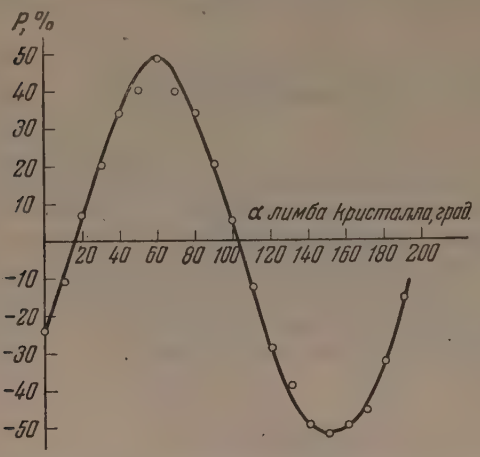


Рис. 5. Азимутальная зависимость поляризации флуоресценции монокристалла

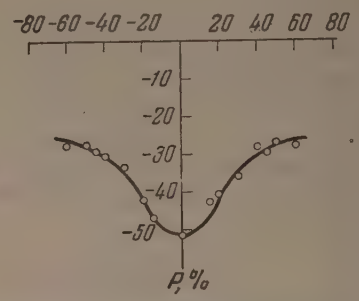


Рис. 6. Экспериментальная отрицательная поляризационная диаграмма

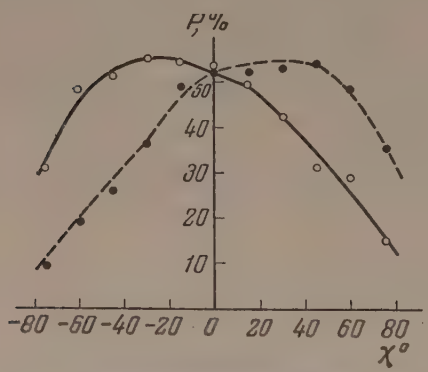


Рис. 7. Экспериментальные положительные поляризационные диаграммы первого типа

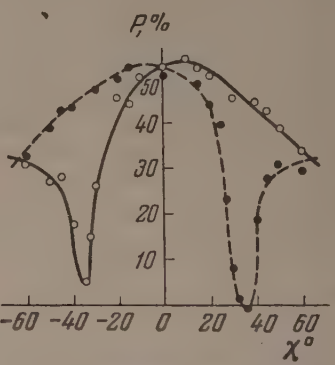


Рис. 8. Положительные поляризационные диаграммы второго типа

может быть различными деполяризующими факторами, в частности различие абсолютных значений поляризации разных образцов может быть вызвано наличием в некоторых из них незаметных трещин, неровностью поверхности и т. д.

Положительные поляризационные диаграммы в большинстве случаев имеют вид, показанный на рис. 7. Здесь поляризация опять меньше теоретического значения и, кроме того, ход кривых качественно не согласуется с кривыми, построенными из рентгеноструктурных данных. В некоторых монокристаллах абсолютное значение поляризации при $\chi=0$ достигает 60%, в других случаях оно существенно меньше, однако ход поляризационных диаграмм сохраняет свой характер.

Повидимому, деполяризация в этих случаях вызвана также несовершенством выращенных монокристаллов. Поляризация флуоресценции сама может служить, таким образом, показателем однородности и правильности образца.

Кроме положительных поляризационных диаграмм описанного типа,

в отдельных немногих случаях получены для монокристаллов антрацена положительные диаграммы другого типа (рис. 8). Отрицательные же диаграммы для этих монокристаллов имеют прежний вид.

3. Поправки

Прежде чем сопоставлять полученные экспериментальные данные с расчетными, необходимо учесть некоторые существенные поправки.

В рассчитанных поляризационных диаграммах никак не учитывается оптическая анизотропия кристалла, влияющая на распространяющийся в нем свет. Расчет проведен на основании схемы осцилляторов, определенным образом ориентированных, но находящихся в изотропной среде.

Между тем, реальный флуоресцирующий молекулярный кристалл представляет собой не только анизотропный излучатель, но и анизотропную двупреломляющую среду для проходящего через него света, в частности и для собственного света флуоресценции.

Кристаллы антрацена принадлежат к моноклинной системе и являются двуосными. В моноклинных кристаллах, как известно, кристаллографическая ось b перпендикулярна к двум другим (a и c), угол между последними отличен от прямого. Одна из главных осей индикатрисы совпадает с осью b, а две другие лежат в плоскости ac, но не совпадают ни с a, ни с c, положение их специфично для данного вещества. Оптические оси перпендикулярны к круговым сечениям индикатрисы и лежат в плоскости большой и малой главных ее осей.

Свет флуоресценции, излученный молекулярным осциллятором определенной ориентации и, следовательно, линейно поляризованный с данным азимутом, будет затем распространяться по кристаллу во все стороны, испытывая двойное преломление. В каждом направлении он будет распространяться так же, как свет, упавший на кристалл извне в ту точку, где излучает осциллятор, так же поляризованный и соответственно направленный. Каждому направлению волновой нормали такого падающего света будут соответствовать два направления в кристалле, по которым будет распространяться свет с разной поляризацией. В интересующем нас случае двуосных кристаллов поляризация света (направление колебаний вектора индукции D) по этим направлениям определяется известной теоремой Френеля (см. [16]).

Направления колебаний лежат в плоскостях, являющихся биссектрисами углов между плоскостями, проходящими через направление волновой нормали и оптические оси. Одноосный кристалл представляет собой частный случай — две оптические оси сливаются в одну, соответственно с этим одно направление колебаний лежит в главной плоскости (необыкновенный луч), второе — перпендикулярно к ней (обыкновенный луч).

Соотношение интенсивностей различно поляризованного света в этих двух направлениях определяется ориентацией электрического вектора падающего света относительно указанных выше направлений в кристалле, в которых происходят колебания. Интенсивности равны, если электрический вектор падающего света составляет 45° с этими направлениями, а также если падает естественный свет.

Если же электрический вектор падающего линейно поляризованного света совпадает с одним из направлений колебаний в кристалле (так называемые унирадиальные азимуты) (см. [17]), то в кристалле будет распространяться только один луч, а интенсивность второго будет равна нулю.

Таким образом, падающий или излученный свет, распространяясь в любом направлении, расщепится на два луча, которые упадут на выходную грань под различными углами. Линейное расхождение лучей будет ничтожным вследствие малой толщины кристалла (при толщине 10 μ для угла наблюдения $\chi=60°$ линейное расхождение лучей в антрацене 1,3 μ).

Эти падающие на выходную грань под разными углами лучи будут еще обладать и разным коэффициентом преломления. Преломившись, они пойдут в воздухе параллельно, но соотношение их интенсивностей будет иным, чем в кристалле, так как они испытают различные потери на отражение. Вследствие этого степень поляризации света, вышедшего из кристалла по данному направлению, будет иной, чем поляризация света, излученного в соответствующем направлении. Чтобы определить эту истинную поляризацию, необходимо внести поправки на отражение лучей с разной поляризацией.

Воспользуемся для этого формулами Френеля для отражения и преломления света на границе двух сред. Они выведены для изотропных сред, но мы будем ими пользоваться в случае анизотропной среды отдельно для лучей разной поляризации, учитывая различие коэффициентов преломления по разным направлениям и для разной поляризации света. Формулы Френеля, связывающие амплитуды падающего A^E и преломленного A^D света для случаев, когда электрический вектор лежит в плоскости падения (A_p) и перпендикулярен ей (A_s), имеют следующий вид:

$$A_p^D = \sigma_p A_p^E, \qquad A_s^D = \sigma_s A_s^E,$$

где

$$\left.\begin{aligned} \sigma_p &= \frac{2\cos\delta\sin\chi}{\sin(\delta+\chi)\cos(\delta-\chi)}, \\ \sigma_s &= \frac{2\cos\delta\sin\chi}{\sin(\delta+\chi)}, \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

здесь δ — угол падения в кристалле, χ — угол преломления в воздухе.

Если в кристалле антрацена свет распространяется в плоскости ac, то мы имеем случай «положительной» поляризационной диаграммы. Оптические оси лежат в плоскости ac, так как средняя главная ось индикатрисы совпадает с кристаллографической осью b. Обе плоскости, проходящие через направление волновой нормали и оптические оси, сливаются в одну плоскость (плоскость ac). Следовательно, одно направление колебаний электрического вектора совпадает с осью b, а другое к ней перпендикулярно и лежит в плоскости ac. Первый вектор (A_s) перпендикулярен к плоскости падения, второй (A_p) параллелен ей ($A_s \| b$; $A_p \perp b$). В работе [13] измерены показатели преломления для разных направлений света в плоскости ac и для разных направлений электрического вектора ($\| b$ и $\perp b$).

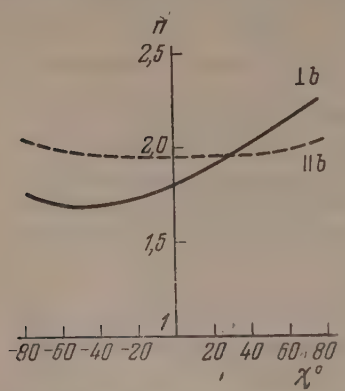


Рис. 9. Зависимость показателей преломления от направления в кристалле антрацена

Значения показателей преломления, рассчитанные из данных этой работы, приведены на рис. 9.

Главные оси индикатрисы (кроме средней), а также оптические оси в кристалле антрацена диспергированы. Приведенные данные относятся к длине волны 436 mμ, которая попадает в область спектра люминесценции кристаллического антрацена вблизи максимума [18].

Зная эти значения показателей преломления, можно найти углы падения в кристалле δ (различные для разных направлений колебаний электрического вектора), соответствующие углу преломления в воздухе χ для случая положительной поляризационной диаграммы, а следовательно, и зна-

чения коэффициентов σ_p и σ_s. Это позволит нам перейти от амплитуд преломленного света A^D, отношение которых $\rho = \frac{A_p^D}{A_s^D}$ известно из экспериментально измеренной степени поляризации, к амплитудам падающего в кристалле света A^E.

Для того чтобы перейти к интенсивностям, необходимо, во-первых, взять квадраты амплитуд, во-вторых, учесть, что плотность энергии при распространении света в среде пропорциональна квадрату показателя преломления ($U \approx A^2 n^2$), и, в-третьих, учесть изменение сечения падающего и преломленного пучков и изменение скорости света (по закону сохранения энергии поток падающей энергии равен сумме потоков отраженного и преломленного).

Окончательно, связь интенсивности преломленного I^D и падающего I^E света выразится следующим образом:

$$I^E = I^D \frac{n}{\sigma^2} \cdot \frac{\cos\delta}{\cos\chi}, \qquad (4)$$

где σ, n и δ — соответственно коэффициент Френеля, показатель преломления и угол падения для света (I_s), поляризованного $\parallel b$ (σ_s, $n_{\parallel b}$ и $\delta_{\parallel b}$) или для света (I_p), поляризованного $\perp b$ (σ_p, $n_{\perp b}$ и $\delta_{\perp b}$).

При помощи формулы (4) были подсчитаны поправки для экспериментально измеренных положительных поляризационных диаграмм.

Результаты подсчета для диаграммы первого типа, приведенной на рис. 7, даны на рис. 10. Видно, что поправки сравнительно невелики для небольших углов χ (примерно до 30°), но становятся весьма большими при значительном изменении угла χ.

Поправки к отрицательным диаграммам не подсчитывались, так как не известны соответствующие показатели преломления.

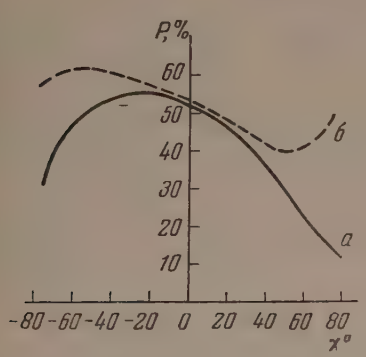


Рис. 10. Положительные поляризационные диаграммы первого типа: *а* — экспериментальная, *б* — с поправками

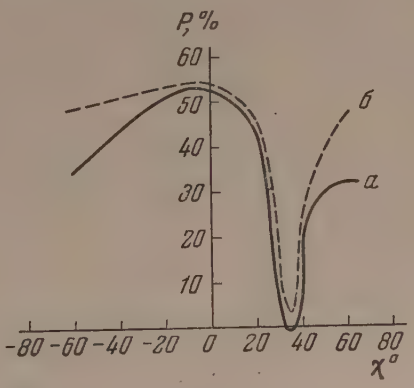


Рис. 11. Положительные поляризационные диаграммы второго типа: *а* — экспериментальная, *б* — с поправками

Если теперь сопоставить положительные поляризационные диаграммы — экспериментальную с поправками (рис. 10) и построенную из рентгеноструктурных данных (рис. 3), то можно сказать, что качественно ход зависимости в обоих случаях согласуется. Более точного совпадения хода кривых ожидать трудно, если учесть, что подсчет поправок основан на ряде упрощающих предположений, некоторые факторы не учитываются например: дихроизм, хотя, повидимому, он не может играть большой роли из-за сравнительно небольшого перекрытия спектров поглощения

и излучения [18]; дисперсия осей; влияние вторично отраженного от задней грани кристалла света и др.) и само сопоставление носит качественный характер.

Количественно экспериментальные значения меньше, чем следует из рентгеноструктурных данных. Так, при $\chi=0$ экспериментальная степень поляризации с учетом поправки будет 53%, а расчетная 77,5%. Одной из причин этого может быть наличие тепловых вращательных колебаний молекул, приводящих к частичной деполяризации [19]. Из того факта, что экспериментальная диаграмма идет ниже расчетной, но ход их качественно согласуется, можно сделать вывод, что анизотропия этих колебаний невелика.

Что касается положительных поляризационных диаграмм второго типа, то внесение поправок в этом случае не приводит к согласованию с расчетными диаграммами (рис. 11). Повидимому, эти случаи соответствуют иному строению решетки и ориентации молекул.

Можно высказать в качестве одного из возможных предположений, что в этих случаях мы имели дело с диантраценом или значительной его примесью к антрацену. Решетка диантрацена имеет иное строение, чем решетка антрацена [20].

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Brodersen S., C. R., **233**, 1094 (1951).
2. Pesteil P., C. R., **234**, 2532 (1952); **235** 150, 1384 (1952); **237**, 235 (1953); **238**, 75, 1400, 1789 (1954).
3. Ganguly S. S., Choudhury N. K., J. Chem. Phys., **19**, 617 (1951); **21**, 554 (1953); ZS. f. Phys., **135**, 255 (1953).
4. Вавилов С. И., ЖЭТФ, **10**, 1363 (1940).
5. Феофилов П. П., ДАН СССР, **55**, 407 (1947).
6. Жевандров Н. Д., ДАН СССР, **83**, 677 (1952); **100**, 455 (1955).
7. Феофилов П. П., ЖЭТФ, **26**, 609 (1954).
8. Coulson C. A., Proc. Phys. Soc., **60**, 257 (1948).
9. Волькенштейн И. В., Боровинский Л. А., ДАН СССР, **85**, 737 (1952).
10. Jones R. N., Chem. Rev., **41**, 353 (1947).
11. Грибков В. И., Жевандров Н. Д., ДАН СССР, **98**, 565 (1954).
12. Жевандров Н. Д., ДАН СССР, **74**, 25 (1950).
13. Обреимов И. В., Прихотько А. Ф., Родникова И. В., ЖЭТФ, **18**, 409 (1948).
14. Robertson I. M., Proc. Roy. Soc., A **140**, 79 (1933).
15. Mathieson A. M., Robertson I. M., Sinclair V. C., Acta cryst., **3**, 245, 251 (1950).
16. Борн М., Оптика, стр.306.— ОНТИ, 1937.
17. Pockels F., Lehrbuch der Kristalloptik.— Leipzig — Berlin, 1906.
18. Галанин М. Д., Чижикова З. А., ЖЭТФ, **26**, 624 (1954).
19. Жевандров Н. Д., Труды ФИАН СССР, **6**, 121 (1955).
20. Нечаева Н. Е., Файдыш А. Н., Харитонова О. П., Труды Института физики АН УССР, вып. 2, 81 (1952).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Н. Д. ЖЕВАНДРОВА

А. Ф. Лубченко. У молекулярных кристаллов при поглощении, как известно, выступает не дипольный момент одной молекулы, а суммарный момент ячейки. Естественно возникает вопрос: а при люминесценции выступает молекулярный момент или тоже суммарный момент ячейки?

Н. Д. Жевандров. Если бы наиболее существенную роль в поляризации люминесценции играли чисто кристаллические частоты, поляризованные по осям a, b, то не должно было бы быть асимметрии при отклонении χ вправо и влево. Опыт показывает, что доминирующую роль играют частоты чисто молекулярные. Если провести эти измерения при низкой температуре, то там, видимо, получились бы разные поляризационные диаграммы для разных линий: для молекулярных — такого типа, для чисто кристаллических — более простого, симметричного. Очень желательно было бы это выявить экспериментом.

А. И. Прихотько. Работа Н. Д. Жевандрова касается одного из важнейших вопросов современной спектроскопии — определения ориентаций молекул в кристаллах по их спектрам. Естественно, что для этого необходимы систематические измерения оптических и спектральных данных не одного, а многих кристаллов.

При таких определениях нужно быть осторожным и учитывать существование экситонных процессов. Две молекулы в ячейке кристалла резонансно взаимодействуют. Всегда нужно учитывать как локализованную, так и экситонную люминесценцию, которые удается, вероятно, разделить при охлаждении кристалла до очень низкой температуры так, как это сделано в случае поглощения.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Ф. И. ФЕДОРОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОГЛОЩАЮЩИХ КРИСТАЛЛОВ

Поглощающие кристаллы образуют весьма обширную и важную группу объектов. При изучении и использовании поглощающих кристаллов необходимо знать такие их параметры, как диэлектрическая проницаемость ε и электропроводность σ, которые определяют преломляющие свойства кристалла, его способность поглощать и отражать свет. В поглощающих кристаллах как ε, так и σ имеют тензорный характер, причем для кристаллов, относящихся к моноклинной и триклинной сингонии, главные оси этих тензоров не совпадают между собой. Известно, что определение кристаллов по их оптическим свойствам играет огромную роль в современной кристаллографии и минералогии. Тем не менее, в настоящее время кристаллы, обладающие заметным поглощением, чрезвычайно мало исследованы со стороны их оптических свойств. Достаточно сказать, что лишь сравнительно недавно (1931 г.) были впервые определены три главных (комплексных) показателя преломления ромбического поглощающего кристалла (сурьмяного блеска). Что же касается сильно поглощающих кристаллов моноклинной и триклинной сингонии, то до сих пор ни для одного из них не известно никакого оптического параметра. Такое положение обусловлено тем, что общеизвестные методы определения оптических свойств прозрачных кристаллов не применимы в случае поглощающих кристаллов, если поглощение не является достаточно слабым. Основной метод, пригодный в данном случае, использует изучение свойств света, отраженного поглощающим кристаллом. Метод определения оптических констант поглощающих кристаллов по отражению света был впервые предложен Друде [1] и затем использован рядом других авторов. Однако метод Друде в силу своих особенностей обладает чрезвычайно ограниченными возможностями. Основные недостатки этого метода заключаются в следующем:

1. Метод применим только для поглощающих кристаллов ромбической и средних* сингоний.

2. Метод применим только при условии, что отражающая грань параллельна одной из главных плоскостей, а плоскость падения параллельна другой главной плоскости.

3. Даже при этом условии метод дает возможность определить только те главные комплексные показатели преломления, которые соответствуют главным осям комплексного тензора диэлектрической проницаемости, лежащим параллельно отражающей грани. Третий главный показатель преломления остается неизвестным.

4. Метод является приближенным и пригоден только в предположении, что главные значения тензора ε' ** (точнее, их модули) велики по срав-

---

* Под средними сингониями мы понимаем три-, тетра- и гексагональную, под низшими — ромбическую, моноклинную и триклинную.

** Комплексный тензор ε' определяется соотношением $\varepsilon' = \varepsilon - \frac{2i}{\nu}\sigma$, где ν — частота.

нению с единицей. Это означает, что если ε_i' — главные значения, то $\frac{1}{|\varepsilon_i'|}$ пренебрежимо мало по сравнению с $\frac{1}{\sqrt{|\varepsilon_i'|}}$.

Как видно из этого, метод Друде, в частности, совершенно не пригоден для минералогического анализа в аншлифах (кусках минерала, отполированных с поверхности), где расположение отражающих граней случайно. Более того, этот метод ни при каком специальном выборе отражающей грани не дает возможности определить оптические параметры моноклинных и триклинных кристаллов, остающиеся совершенно неизвестными. Это связано с отсутствием разработанной теории отражения света от поглощающих кристаллов моноклинной и триклинной сингоний. Такая теория отсутствует и для кристаллов других сингоний (исключая кубическую) в общем случае ориентации отражающей плоскости. Это обусловлено общеизвестной сложностью теории оптических свойств поглощающих кристаллов, развитой в конце прошлого столетия в работах Фойгта и Друде и основанной на приведении комплексного тензора ε' к диагональной форме по аналогии с теорией прозрачных кристаллов. Эта, до сих пор общепринятая, теория обладает весьма существенными недостатками.

Во-первых, несмотря на переход к диагональной форме тензора ε', она остается настолько сложной, что Фойгт смог на ее основе рассмотреть свойства поглощающих кристаллов и, в частности, определить направления поворотных осей только в случае малого поглощения и малой анизотропии. Лишь через 30 лет М. Береку удалось освободиться от этих ограничений и теоретически определить направления поворотных осей * общего ромбического кристалла. Для триклинных и моноклинных кристаллов эта задача оставалась нерешенной.

Во-вторых, в теории Фойгта не было учтено, что комплексный симметричный тензор отнюдь не всегда приводится к диагональному виду. Поэтому теория Фойгта—Друде, вопреки установившемуся мнению, не является общей, и многие получаемые из нее следствия имеют ограниченную область применимости, а некоторые являются просто ошибочными.

Теория оптических свойств поглощающих (а также, разумеется, прозрачных) кристаллов может быть развита на основе инвариантных методов векторного и тензорного исчисления, не связанных с использованием системы главных осей или другой преимущественной системы координат. Такая теория была развита автором [2], она является вполне общей и в то же время гораздо более простой, чем обычная. Основную роль для новой формулировки теории играет представление обратного комплексного тензора ε'^{-1} в виде

$$\varepsilon'^{-1} = \alpha + \beta\,(\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'' + \mathbf{c}''\cdot\mathbf{c}'). \qquad (1)$$

Здесь α, β — комплексные скаляры; $\mathbf{c}'$, $\mathbf{c}''$ — комплексные векторы; выражение $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}''$ означает диаду, т. е. тензор, компоненты которого определяются условием

$$(\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'')_{ik} = \mathbf{c}_i'\,\mathbf{c}_k''. \qquad (2)$$

Комплексные векторы $\mathbf{c}'$, $\mathbf{c}''$ могут принадлежать к одному из следующих трех типов [3]: линейному, если $[\mathbf{c}\mathbf{c}^*] = 0$; круговому, если $\mathbf{c}^2 = 0$, и эллиптическому, если не имеет места ни то, ни другое.

---

* Вдоль оптической оси в кристалле может распространяться свет с любой поляризацией, вдоль поворотной оси — только свет, поляризованный по кругу в определенном направлении. В обоих случаях для этих направлений отсутствует двойное преломление, т. е. показатель преломления принимает единственное значение.

Особую роль играют для кристалла направления, единичный вектор которых $\mathbf{n}$ удовлетворяет соотношению

$$(\mathbf{nc})^2 = 0, \tag{3}$$

где $\mathbf{c}$ — любой из векторов $\mathbf{c}', \mathbf{c}''$.

Из (3) вытекает

$$\mathbf{n} = \frac{\sqrt{\mathbf{c}^2}\cdot\mathbf{c}^* + \sqrt{\mathbf{c}^{*2}}\cdot\mathbf{c} \pm i\,[\mathbf{cc}^*]}{|\,\mathbf{c}\,|^2 + |\,\mathbf{c}^2\,|}. \tag{4}$$

Последнее выражение в случае линейного вектора $\mathbf{c}$ определяет оптическую ось кристалла, в случае кругового $\mathbf{c}$ — одну поворотную ось и в случае эллиптического $\mathbf{c}$ — две поворотные оси. Отсюда и из «канонического» выражения (1) для тензора ε'^{-1} вытекает, что ромбические кристаллы могут иметь либо две оптические оси, либо четыре поворотные оси. Для моноклинных и триклинных кристаллов число осей в различных случаях может варьироваться от одной до четырех, причем одна из них (но не более) может быть оптической, а остальные — поворотными. Таким образом, возможные оптические свойства поглощающих кристаллов оказываются гораздо разнообразнее, чем это предполагала прежняя теория, согласно которой все кристаллы низших сингоний должны иметь по четыре поворотных оси и не могут иметь оптических осей.

Инвариантная формулировка основных соотношений оптики кристаллов позволяет без чрезмерных трудностей решить в общем виде задачу об отражении света от произвольно ориентированной поверхности как прозрачного, так и поглощающего кристалла. Обозначая через A и B комплексные амплитуды электрического вектора падающей волны, соответственно перпендикулярную и параллельную плоскости падения, через A', B' те же амплитуды для отраженной волны, получим на основании общих граничных условий электродинамики линейные выражения для A', B' через A, B:

$$A' = \frac{MA + NB}{\Delta}, \qquad B' = \frac{QA + PB}{\Delta}. \tag{5}$$

Здесь M, N, P, Q, Δ являются некоторыми функциями угла падения и параметров, определяющих свойства кристалла, а также ориентацию отражающей плоскости и плоскости падения. Если падающий свет линейно поляризован, то отношение A/B вещественно. Введем обозначение

$$\frac{A}{B} = \operatorname{tg}\chi, \tag{6}$$

где χ—угол, образуемый электрическим вектором падающей волны с плоскостью падения (азимут колебаний падающей волны). Соответствующее отношение для отраженного света имеет вид:

$$q = \frac{A'}{B'} = \frac{MA + NB}{QA + PB} = \frac{M\operatorname{tg}\chi + N}{Q\operatorname{tg}\chi + P}. \tag{7}$$

Для поглощающих кристаллов M, N, P, Q, а вместе с тем и $q = A'/B'$— комплексные числа. Следовательно, отраженная волна в общем случае эллиптически поляризована. Измеряя при помощи компенсатора и анализатора параметры эллиптической поляризации отраженной волны — ориентацию большой оси эллипса и разность фаз компонент A', B'— нетрудно по этим данным вычислить отношение q. Уравнение (7) можно написать в виде

$$\frac{N}{Q} + \operatorname{tg}\chi\frac{M}{Q} - q\frac{P}{Q} = q\operatorname{tg}\chi. \tag{8}$$

Если изменять χ, сохраняя все остальные условия, то q будет меняться, а отношения M/Q, N/Q, P/Q будут оставаться постоянными. Таким образом, задавая некоторые χ_1, χ_2, χ_3 и определяя путем измерения соответствующие q_1, q_2, q_3, получим из (8) три уравнения, из которых можно вычислить отношения M/Q, N/Q, P/Q для любого угла падения в любой плоскости падения. Следовательно, значения M/Q, N/Q, P/Q, с одной стороны, могут быть определены экспериментально, а с другой, — теория дает выражения для этих величин в функции параметров, характеризующих свойства и ориентацию кристалла. Задача сводится к вычислению параметров кристалла из соответствующих соотношений. Возникающие при этом трудности математического характера связаны со сложностью этих соотношений.

В случае прозрачного одноосного кристалла выражения для M, N, P, Q, Δ были получены в инвариантной форме в работе автора [4]. Эти выражения могут быть перенесены на случай одноосных поглощающих кристаллов (т. е. кристаллов, относящихся к три-, тетра- и гексагональной сингониям), если заменить вещественный тензор диэлектрической проницаемости прозрачного кристалла $\varepsilon = \varepsilon_0 + (\varepsilon_e - \varepsilon_0)\,\mathbf{c}\cdot\mathbf{c}$ [4] соответствующим выражением для комплексного тензора,

$$\varepsilon' = \varepsilon - \frac{2i}{\nu}\sigma = \varepsilon'_0 + (\varepsilon'_e - \varepsilon'_0)\,\mathbf{c}\cdot\mathbf{c}. \tag{9}$$

Здесь ε, σ — вещественные тензоры диэлектрической проницаемости и электропроводности, ν — частота света, $\varepsilon'_0 = \varepsilon_0 - \frac{2i}{\nu}\sigma_0$ и $\varepsilon'_e = \varepsilon_e - \frac{2i}{\nu}\sigma_e$ — главные значения тензора ε', $\mathbf{c}$ — единичный вещественный вектор оптической оси.

Рассмотрим случаи, когда падающий свет линейно поляризован перпендикулярно к плоскости падения ($A = 0$) или параллельно ей ($B = 0$). При этом, как следует из (7), отраженный свет в общем случае поляризован эллиптически. Однако, если плоскость падения параллельна оптической оси одноосного кристалла, то при $A = 0$ будет $A' = 0$ и при $B = 0$ будет $B' = 0$, т. е. отраженный свет будет линейно поляризован соответственно в тех же двух направлениях, что и падающий. Это вытекает как из точных формул, приведенных в [4], так и из соображений симметрии. Следовательно, если существует такая плоскость падения (одна!), для которой выполняются условия $A = A' = 0$ и $B = B' = 0$, то кристалл является одноосным, т. е. принадлежит к тригональной, тетрагональной или гексагональной сингонии. Для кристаллов кубической сингонии этим свойством будут обладать все плоскости падения. Таким образом, по этому признаку можно сразу выяснить, принадлежит ли исследуемый кристалл к средней или низшей сингонии, или является оптически изотропным.

Способы определения оптических параметов поглощающих кристаллов кубической сингонии те же, что и для любых изотропных поглощающих сред (металлов). Они давно известны и изложены во всех руководствах (см., например, [5—7]). Что же касается параметров одноосных кристаллов, то их можно определить при помощи следующих операций. Прежде всего по указанному выше признаку находим плоскость падения, параллельную оптической оси кристалла; мы будем в дальнейшем называть ее главной плоскостью падения. Взяв другую плоскость падения, образующую угол θ с главной плоскостью падения, определяем при помощи описанного выше метода комплексное отношение N/Q.

Согласно [4] справедливо соотношение

$$\frac{\sqrt{\varepsilon'_0 - \sin^2\varphi}}{\sin\varphi}\cos\theta\,\mathrm{tg}\,\psi = \frac{1 - N/Q}{1 + N/Q} = \gamma. \tag{10}$$

Здесь φ — угол падения, ψ — угол между оптической осью и нормалью к отражающей плоскости (предполагается, что отражение происходит на границе с воздухом, показатель преломления которого принят равным единице). Используя соотношение (10) для каких-либо двух углов падения в одной и той же плоскости падения, получаем два уравнения, из которых без труда вычисляются ψ и ε_0'. Тем самым определяется ориентация оптической оси кристалла и главное значение тензора ε', отвечающее обыкновенной волне. Согласно (9) остается определить только ε_e'. Для этого достаточно измерить величину M/P при каком-либо угле падения в главной плоскости, для которой соотношение (7) принимает вид

$$q = \frac{A'}{B'} = \frac{M}{P} \operatorname{tg} \chi \,. \qquad (11)$$

Из последнего соотношения при известных ε_0' и ψ без труда определяется ε_e' (см. [4]).

Таким образом, задача определения всех оптических параметров одноосного поглощающего кристалла может быть решена до конца и при том, в принципе, точно путем измерения эллиптической поляризации света, отраженного от произвольного участка поверхности кристалла. Разумеется, при этом не учитывается влияние поверхностного слоя.

Решение той же задачи для поглощающих кристаллов низших сингоний при произвольной ориентации отражающей грани в огромной степени усложняется по сравнению с рассмотренным выше. В этом случае требуется определить 6 комплексных или 12 вещественных параметров, определяющих общий комплексный тензор ε' (1), которые весьма сложным образом входят в коэффициенты M, N, P, Q. Точное решение этой задачи вряд ли осуществимо, однако при некоторых упрощающих предположениях можно получить приближенное решение. Таким предположением служит довольно естественное допущение о малости анизотропии тензора ε', т. е. допущение, что разности главных значений тензора ε_i' малы по сравнению с ними самими. Это свойство в случае прозрачных кристаллов имеет место в подавляющем большинстве случаев. Дальнейшее упрощение может быть достигнуто, если исследовать отражение при настолько малых углах падения, чтобы можно было пренебречь $\sin^2\varphi$ по сравнению с единицей. При этих условиях, измеряя эллиптическую поляризацию отраженного света в трех плоскостях падения, образующих между собой углы в 45° (а в остальном ориентированных произвольно), можно получить ряд соотношений, из которых без труда определяются все компоненты комплексного тензора ε' (см. [2]).

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Drude P., Wied. Ann., **32**, 584 (1887); **34**, 489 (1888).
2. Федоров Ф. И., Диссертация, 1954.
3. Федоров Ф. И., ДАН СССР, **102**, 69 (1955).
4. Федоров Ф. И., ДАН СССР, **84**, 1171 (1952).
5. Борн М., Оптика.— ОНТИ ДНТВУ, 1937.
6. Друде П., Оптика.— ОНТИ, 1935.
7. Шефер К., Теоретическая физика, т. 3, ч. 2, Оптика.— ГОНТИ, 1938.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Ф. И. ФЕДОРОВА

В. Л. Левшин. Вы сказали, что эта теория применима в том случае, если анизотропия не слишком велика. Как Вы расцениваете долю тех веществ, у которых она мала, т. е. к какому числу веществ Ваша теория применима?

Ф. И. Федоров. Изложенная теория совершенно общая, и предположение о малости анизотропии нужно только для задачи определения параметров по отраженному свету. Насколько распространены те вещества, для которых можно считать это условие выполненным, трудно сказать, по той простой причине, что сильно поглощающие кристаллы почти совершенно не исследованы. Но известно, что для прозрачных кристаллов большие значения анизотропии встречаются очень редко. Вероятно, это справедливо и для поглощающих кристаллов.

М. В. Волькенштейн. Доложенная работа имеет очень серьезное теоретическое значение, потому что анизотропия поглощения неразрывно связана с молекулярной структурой.

Мне хотелось бы еще высказать такое пожелание: одно из белых пятен в классической электромагнитной теории света — это теория оптически активных анизотропных сред. В монографии Борна, где это наиболее подробно разобрано, в этом вопросе имеются серьезные ошибки. Некоторые ошибки были исправлены мною в «Молекулярной оптике», но какой-нибудь полной теории для кристаллов я не давал, я показал просто необходимость учета квадрупольного момента. А исходя из того общего математического аппарата, который Вами разработан, очевидно, можно решить и эту задачу.

Ф. П. Федоров. Изложенный метод действительно вполне применим и к оптически активным кристаллам и чрезвычайно упрощает трактовку.

А. Ф. Прихотько. Работа Ф. И. Федорова представляет очень большой интерес, особенно в связи с тем, что все больше и больше появляется исследований спектральных и оптических свойств поглощающих кристаллов. В частности, и в Институте физики АН УССР в Киеве исследуются дихроичное поглощение молекулярных кристаллов и их дисперсия, измеряются спектры отражения. Некоторые молекулярные кристаллы обладают большим двупреломлением, сильно дихроичны; их поглощение, особенно в ультрафиолетовой области, столь велико, что они могут быть отнесены к сильно поглощающим кристаллам, особенно вблизи областей сильного поглощения.

Хотелось бы, чтобы теория была развита и дальше, охватила бы все вопросы дисперсии и поглощения анизотропных кристаллов, установила бы связь между оптическими и спектральными свойствами и строением таких кристаллов.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Н. Д. ЖЕВАНДРОВ

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ НАФТИЛАМИНОВ И ПОЛИЕНОВ

Исследования связи между строением сложных молекул и их оптическими свойствами представляют интерес в том отношении, что позволяют оптическими методами изучать различные вопросы строения молекул. Данная работа относится к таким исследованиям.

Метод поляризационных спектров, как известно, позволяет изучать анизотропию молекул, определять ориентацию виртуальных осцилляторов поглощения и излучения. В работе исследовались поляризационные спектры некоторых производных нафталина и полиенов.

Для измерения степени поляризации флуоресценции применялся поляризкоп Каврайского [1] с компенсатором. Отличие поляризкопа Каврайского от известного поляризкопа Савара состоит в том, что в качестве анализатора употребляется не николь, а удваивающая двупреломляющая призма (видоизмененная призма Волластона) с угловым удвоением, равным полуширине интерференционных полос, даваемых поляризкопическим телом. Последнее также отличается от пластинки Савара. Дело в том, что удвоение призмы Волластона весьма постоянно для лучей, параллельных ребру, полосы же пластинки Савара не совсем параллельны. Чтобы получить четкую интерференционную картину в большом поле зрения, пластинка Савара заменена телом, сложенным из таких же двух кварцевых пластинок, как и у Савара, но не скрещенных, а противоположных, с пластинкой $\lambda/2$ между ними. Призма Волластона отличается от обычной тем, что оптические оси ее частей, лежащие в плоскостях оснований, образуют углы $\pm 45°$ с преломляющими ребрами.

Поляризкоп Каврайского имеет два преимущества перед поляризкопом Савара вдвое бо́льшая светосила и значительно большее поле зрения.

Компенсатором служила стопа стеклянных пластинок, вращавшаяся вокруг горизонтальной и вертикальной осей. Таким образом, можно было измерять положительную и отрицательную поляризацию. Градуировка компенсатора была произведена по источнику с известной поляризацией. Таковым служил рассеянный свет лампы, пропускаемый через николь с определенной ориентацией. Проверка градуировки была проведена по методу Вебера [2]. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-4.

Измерение поляризационного спектра нафталина затруднено тем, что его спектр флуоресценции лежит в фиолетовой и ультрафиолетовой областях, а также сложностью получения достаточно вязких растворов нафталина в связи с его плохой растворимостью.

Нами были исследованы производные нафталина — некоторые нафтиламины: фенил-β-нафтиламин, паратолил-β-нафтиламин и фенил-α-нафтиламин. Все эти вещества растворялись в глицерине (введением через спирт). Применялся дважды перегнанный глицерин, свечение которого было ничтожным по сравнению с яркой синей флуоресценцией растворов. Их поляризационные спектры и спектры поглощения представлены на рис. 1.

В теоретических работах Волькенштейна и Боровинского [3] и Давыдова [4] произведен расчет уровней молекулы нафталина и показано, что первый переход поляризован по поперечной оси молекулы, а второй и третий — по продольной. Аналогичное соотношение имеет место в молекуле антрацена, что и подтверждается экспериментальными данными для антрацена и его производных (в частности аналогичных производным нафталина, исследованным в данной работе).

Бродерсен [5], исследуя поляризацию флуоресценции монокристаллов нафталина и учитывая рентгеноструктурные данные об ориентации молекул нафталина в решетке, установил, что осциллятор, соответствующий полосе излучения (и длинноволнового поглощения), лежит в плоскости молекулы и направлен по ее поперечной оси.

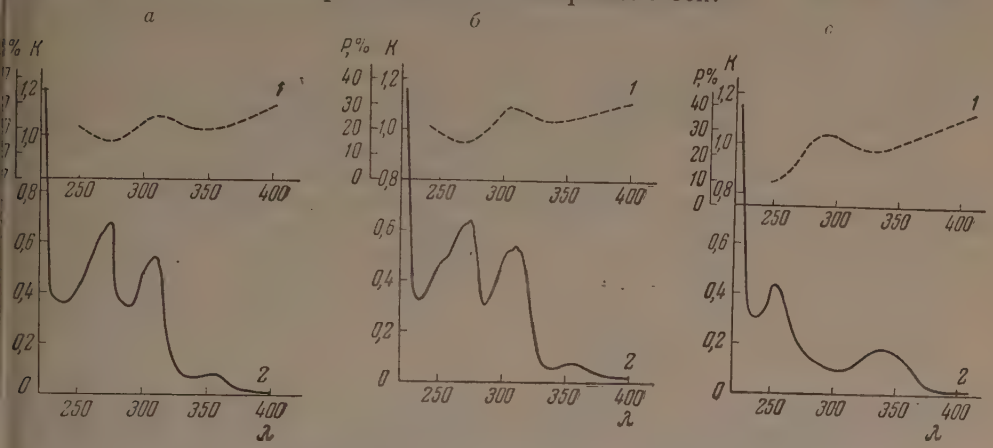


Рис. 1. Спектры нафтиламинов: *1*— поляризационные, *2*— поглощения (*а* — фенил-β-нафтиламин, *б* — паратолил-β-нафтиламин, *в* — фенил-α-нафтиламин)

Исследование поляризационных спектров растворов нафталина или его производных представляет интерес в том отношении, что может прояснить вопрос, как ориентированы осцилляторы второй и третьей полос поглощения. Как видно из рис. 1, в пределах первых трех полос поглощения поляризация флуоресценции остается положительной, не меняет знака и сохраняет порядок величины. Истолкование структуры поляризационного спектра, как и в большинстве случаев, встречает затруднения. Для этого необходимо исследование при низких температурах. Однако из того факта, что поляризация во всей исследованной области не меняет знака, можно сделать однозначный качественный вывод о том, что осцилляторы, соответствующие второй и третьей полосам поглощения, направлены примерно параллельно первому осциллятору, т. е. тоже по поперечной оси молекулы. В этом существенное отличие от антрацена и его производных.

Этот результат не согласуется с выводом упомянутых выше теоретических работ. Но имеются экспериментальные данные, подтверждающие этот результат. Это данные Борисова [6] по дисперсии света в монокристаллах нафталина. Вычисление соотношения компонент сил осцилляторов по кристаллографическим осям для соответствующих переходов дает согласие с опытом только в том случае, если предположить, что все три перехода совершаются вдоль поперечной оси молекулы.

В нашем распоряжении было ограниченное число полиенов, — главным образом производные бутадиена: тетрафенилбутадиен, трифенилбутадиен, тетрафенилдиметилбутадиен, а также тетрафенилаллен и тетрафенилэтилен (у последнего из-за слабого свечения не удалось промерить спектр в коротковолновой области).

Все эти вещества в глицерине не растворяются, они исследовались в твердых растворах в полистироле. Их спектры поглощения и поляризационные спектры изображены на рис. 2.

Спектры поглощения не имеют отчетливой структуры. В общих чертах они таковы: широкая размытая длинноволновая полоса поглощения, за-тем при продвижении в коротковолновую сторону — некоторый спад поглощения, а затем снова интенсивный рост — коротковолновое поглощение, максимум которого лежит вне измеренной области.

Поляризационные спектры полиенов имеют в общих чертах сходств между собой — значительная положительная степень поляризации в длин новолновой области, затем некоторое уменьшение поляризации по мер продвижения в коротковолновую область, а затем снова подъем. Струк туру спектров, проявляющуюся у некоторых соединений, трудно ис

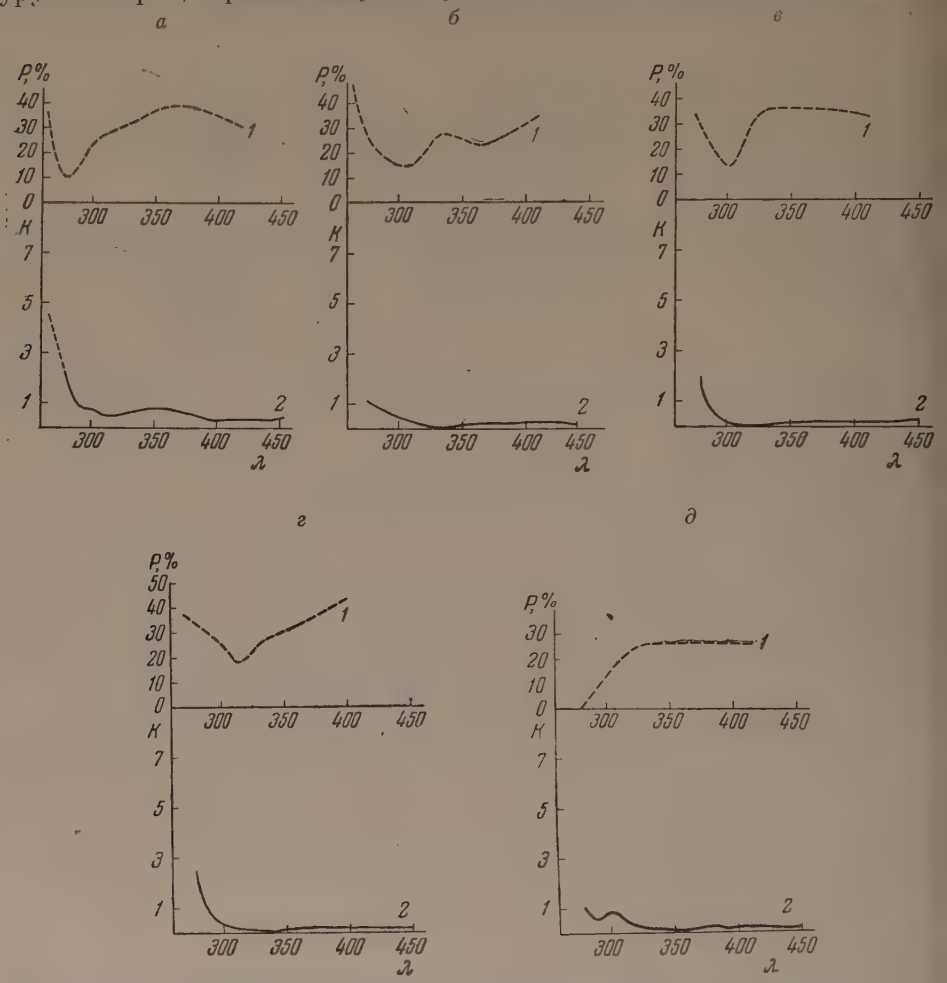


Рис. 2. Спектры полиенов: *1* — поляризационные, *2* — поглощения (*а* — тетрафенилбутадиен; *б* — 1, 1, 2-трифенилбутадиен; *в* — 1, 1, 4, 4-тетрафенил-2, диметилбутадиен; *г* — тетрафенилаллен; *д* — тетрафенилэтилен)

толковать. Для того чтобы можно было попытаться это сделать, необх димы измерения при низких температурах. Но качественный вывод мож но сделать и здесь: осциллятор полосы поглощения в коротковолново области примерно параллелен длинноволновому осциллятору.

Спектры полиенов теоретически рассчитывались различными спос бами. В частности, В. Кун [7] произвел расчет спектра полиеновой ц почки по классической теории, рассматривая колебания электронов в ра ных звеньях как связанные. Он получил хорошее согласие с опыто для зависимости λ_{max} первой полосы поглощения от числа звеньев п лиеновой цепочки. Кун определил также поляризацию электронно перехода и показал, что он поляризован вдоль полиеновой цепочки. Ин ми словами, осциллятор длинноволнового поглощения направлен по дли ной оси молекулы полиена. Тогда из поляризационных спектров следуе что и коротковолновый осциллятор, примерно параллельный длинн волновому, направлен также по длинной оси полиеновой молекулы.

В данной работе была предпринята попытка определения возможности применения метода поляризационных спектров к вопросам люминесцентного анализа. Так как поляризационные спектры имеют специфический вид для данного вещества, иногда более специфичный, чем спектр флуоресценции, то можно попытаться воспользоваться ими для аналитических целей. Это будет иметь ценность в тех случаях, когда спектры флуоресценции менее характерны, чем поляризационные.

Нами было проведено сравнение поляризационных спектров адреналина — доброкачественного, специально очищенного и забракованного. Растворы приготовлялись в глицерине с добавлением 10% 50%-ного раствора КОН. Следует отметить, что в глицерине (в отличие от других растворителей) адреналин флуоресцирует весьма стабильно, флуоресценция раствора не исчезает в течение многих дней.

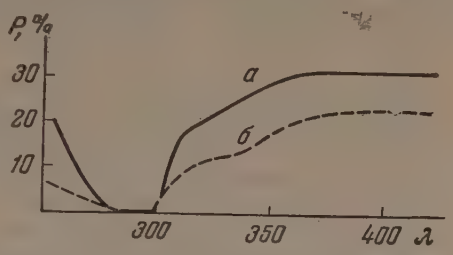


Рис. 3. Поляризационные спектры адреналина; *а* — чистый адреналин, *б* — забракованный

Поляризационные спектры чистого и забракованного адреналина приведены на рис. 3. Во втором случае поляризация меньше, однако никаких существенных изменений хода кривой не обнаруживается. Поэтому для практического применения непосредственно этот метод вряд ли может служить.

Приношу благодарность Б. М. Михайлову (ИОХ АН СССР), в лаборатории которого были синтезированы вещества, любезно предоставленные для исследования, а также дипломанту МГУ А. Ф. Серкину за помощь в измерениях.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Каврайский В. В., ЖЭТФ, **20**, 619 (1950).
2. Weber G., Biochem. J., **51**, 145 (1952).
3. Волькенштейн М. В., Боровинский Л. А., ДАН СССР, **85**, 737 (1952).
4. Давыдов А. С., ЖЭТФ, **17**, 1107 (1947).
5. Brodersen S., C. R., **233**, 1094 (1951).
6. Борисов М. Д., Труды Института физики АН УССР, вып. 2, 87 (1952).
7. Kuhn W., Helv. Chim. Acta, **31**, 1780 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

М. У. БЕЛЫЙ и А. А. ШИШЛОВСКИЙ

ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФТОРИСТЫХ РАСТВОРОВ СВИНЦА И ТАЛЛИЯ

Известно, что исследование природы люминесценции растворов электролитов имеет большое физико-химическое значение, так как такого рода исследования дают возможность проследить за взаимодействием ионов в растворе и ответить на вопрос об элементарных процессах, происходящих в растворах под действием света. К сожалению, количество растворов электролитов, обладающих свойством люминесценции, крайне ограничено. Поэтому обнаружение новых люминесцирующих растворов представляет всегда определенный интерес.

Проведенные нами ранее исследования поглощения и люминесценции хлористых, бромистых и иодистых растворов свинца и таллия [1] побудили нас провести подобные исследования фтористых растворов этих же тяжелых металлов. Исследования фтористых растворов представляют не только теоретический, но и практический интерес, так как соединения фтора широко используются в производстве. Так, например, фторид двухвалентного свинца является хорошим фторирующим агентом при производстве фтороуглеродов.

Исследования спектров поглощения производились на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-4, а измерения спектров люминесценции — на светосильном кварцевом спектрографе. Следует оговориться, что исследования фтористых растворов представляют значительную трудность из-за довольно активного воздействия таких растворов на стекло и кварц. Тем не менее, применяя известные предосторожности, можно получить достоверные результаты. Ионы фтора вводились в раствор в виде солей KF. Катионы свинца и таллия вводились посредством растворения соответствующих перхлоратных солей.

На рис. 1 представлены результаты исследования поглощения смешанных растворов $Pb(ClO_4)_2 + KF$, где концентрация KF постепенно изменялась. Легко видеть, что поглощение солей свинца в водно-фтористых растворах резко выделяется своими характерными особенностями. Действительно, в то время как для хлористых, бромистых и иодистых растворов таллия и свинца при изменении концентрации ионов галоидов полоса поглощения гидратированного катиона постепенно переходит в значительно более длинноволновую полосу ассоциата, здесь мы видим, что спектр поглощения гидратированного катиона Pb^{++} вначале, при наличии в растворе еще сравнительно малых концентраций F^- (до 1,41 моль $л^{-1}$), непрерывно понижается, одновременно несколько расширяясь. При дальнейшем увеличении концентрации ионов фтора положение полосы ($\lambda_{max}=208{,}5$ мμ) и ее интенсивность практически остаются неизменными в пределах ошибок измерений до концентрации 4,1 моль $л^{-1}$. Начиная же с этой концентрации, спектр поглощения по интенсивности возрастает, стремясь к предельной высоте при максимально возможных концентрациях ионов фтора в растворах. Интересно отметить, что именно в этой области больших концентраций возникает фиолетовое свечение растворов свинца, которое затем разгорается с увеличением концентрации ионов фтора. Спектр люминесценции таких растворов, как видно из рис. 2,

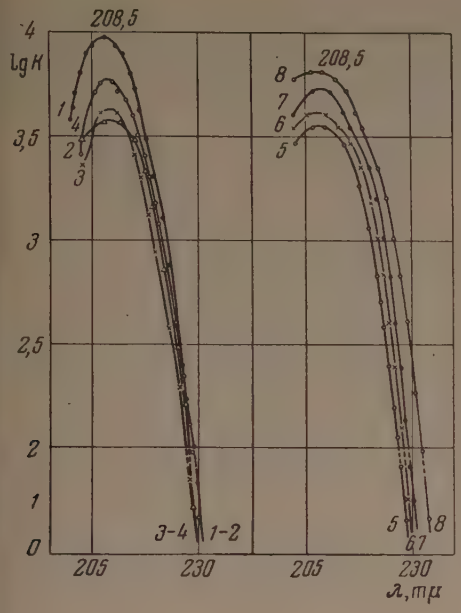


Рис. 1

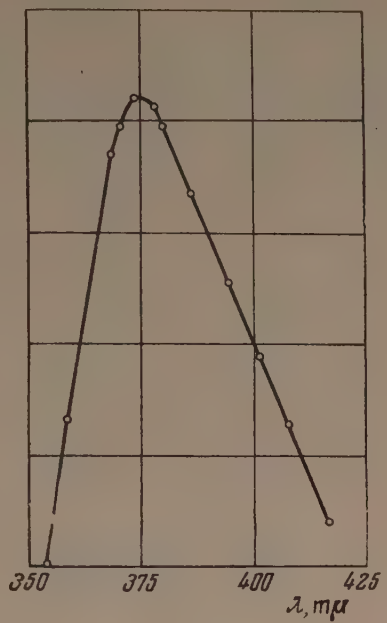


Рис. 2

Рис. 1. Изменение спектров поглощения водно-фтористых растворов свинца при различных концентрациях ионов F^- ($C_{Pb(ClO_4)_2} = 1{,}47 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1} = const$; C_{KF} равна: *1* — 0, *2* — $5{,}06 \cdot 10^{-2}$, *3* — $5{,}06 \cdot 10^{-1}$, *4* — 1,42, *5* — 4,1, *6* — 5,06, *7* — 7,1, *8* — 10,1 моль $л^{-1}$)

Рис. 2. Распределение энергии в спектре люминесценции раствора $Pb(ClO_4)_2 + KF$

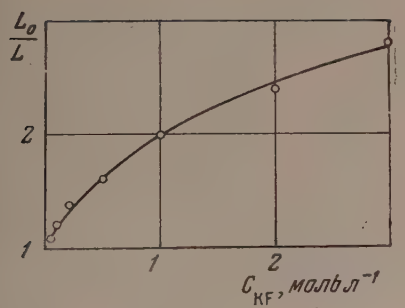


Рис. 3

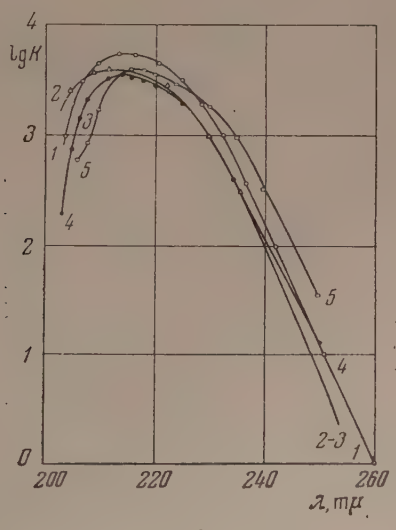


Рис. 4

Рис. 3. Тушение люминесценции таллия фтористым калием

Рис. 4. Спектры поглощения растворов $TlCl + KF$ при различных концентрациях ионов F^- ($C_{TlCl} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1} = const$; C_{KF} равна: *1* — 0, *2* — $1 \cdot 10^{-2}$, *3* — $1 \cdot 10^{-1}$, *4* — 1, *5* — 6,8 моль $л^{-1}$)

представляет собой диффузную и бесструктурную полосу с максимумом при 376 mμ.

Спектры поглощения гидратированного катиона Pb^{++} и раствора $Pb(ClO_4)_2+KF$ приблизительно совпадают как по положению, так и по форме; тем не менее, как указывалось, фтористые растворы свинца обладают способностью люминесцировать, в отличие от чистых водных растворов перхлоратов свинца, где никаких следов люминесценции нет. Таким образом, следует полагать, что эти полосы поглощения совпадают случайно, так как они характеризуют разные центры поглощения, что и подтверждается дальнейшими структурными исследованиями.

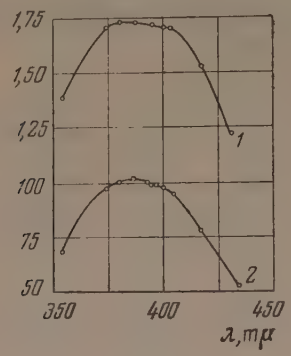


Рис. 5

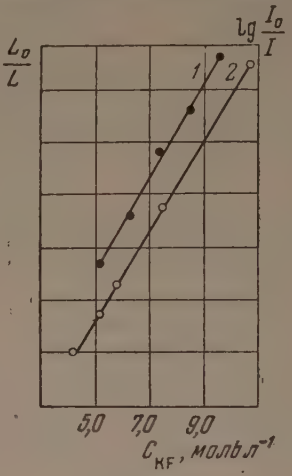


Рис. 6

Рис. 5. Кривые почернения спектров люминесценции растворов таллия: *1* — водный (экспозиция 1,5 мин.), *2* — водно-фтористый раствор (экспозиция 3 мин.)

Рис. 6. Зависимость выхода люминесценции (*1*) и оптической плотности поглощения (*2*) фтористого раствора свинца от изменения концентрации ионов фтора

Заметим, что фтористые растворы, находившиеся длительное время (порядка нескольких суток) в силикатной посуде, стеклянной или кварцевой, дают, кроме описанной полосы люминесценции, еще две — одну в области 285÷310 mμ и вторую 260÷280 mμ. Последние полосы, повидимому, принадлежат соединению свинца, кремния и фтора. Если же эти растворы сохранять в пластмассовой посуде, то имеет место всегда только одна полоса с максимумом при 367 mμ.

Совершенно иначе ведут себя фтористые растворы таллия. Как известно, в чистых водных растворах гидратированный ион таллия обладает яркой фиолетовой люминесценцией. При введении же в раствор ионов фтора наблюдается тушение люминесценции. На рис. 3 показана зависимость тушения люминесценции от концентрации тушителя (кривая получена методом, исключающим неактивное поглощение). При этом, как показали исследования, существенных изменений ни в спектре поглощения (рис. 4), ни в спектре люминесценции (рис. 5) не происходит. Воспользовавшись данными тушения и известной формулой С. И. Вавилова [2], характеризующей тушение люминесценции посторонними веществами, можно показать, что в результате тушения длительность возбужденного состояния уменьшается в данном случае примерно в три раза. Все это позволяет утверждать, что здесь имеет место тушение второго рода. Таким образом, во фтористых растворах таллия отсутствуют какие-либо стабильные соединения таллия со фтором.

Для фтористых растворов свинца, где возникает свечение, как указывалось, при значительных концентрациях ионов фтора в растворе, следует предположить образование некоторых ассоциаций ионов, которые и обусловливают люминесценцию. Исследования зависимости интенсивности

оминесценции и оптической плотности поглощения от концентрации онов фтора (рис. 6) и ионов свинца (рис. 7), как можно было надеяться, зволят установить состав люминесцирующего центра. Линейный ход казанных зависимостей дает возможность утверждать, что мы имеем ло с люминесцирующим молекулярным ионом типа PbF^+. Отклонение

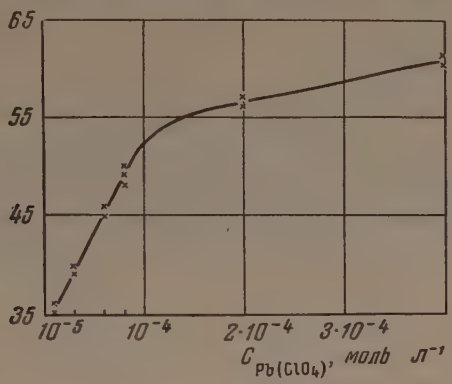
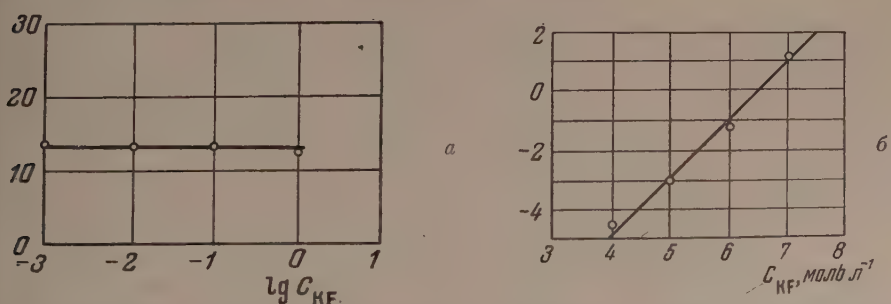


Рис. 7. Зависимость интенсивности люминесценции фтористого раствора свинца от концентрации $Pb(ClO_4)_2$ при $C_{KF} = const$

т прямолинейности на рис. 7 при сравнительно больших концентрациях Pb^{++} объясняется, повидимому, с одной стороны, концентрационным ушением и, с другой,— неприменимостью данного метода определения остава комплекса для такой области концентрации.

Одним из авторов [3], для более уверенного истолкования результатов взаимодействия ионов в растворах, было предложено сопоставить яд оптических характеристик растворов в зависимости от концентрации компонентов. Проведенные компенсационным методом* исследования рефракции в рассматриваемых растворах, как видно из рис. 8, подтверждают выводы, сделанные на основании исследований люминесценции и поглощения. Действительно, введение в раствор свинца ионов тора вплоть до концентрации 1 моль $л^{-1}$ не приводит к изменению оказателя преломления (рис. 8,*а*), начиная же с концентрации



ис. 8. Изменение показателя преломления фтористых растворов свинца при различных концентрациях ионов фтора (на оси ординат отложен показатель преломления в относительных единицах)

моль $л^{-1}$, т. е. с той концентрации, при которой возникает свечение фтористых растворов свинца, показатель преломления резко изменяется ис. 8, *б*). Таким образом, на основании приведенных данных можно

* Компенсационным методом измерялись и спектры поглощения. Метод состоит том, что в кювету сравнения всегда вводится та же концентрация избыточных галоиов, что и в исследуемых растворах.

заключить, что при больших концентрациях KF (4 моль $л^{-1}$ и более) изме
няется структура раствора, что и сказывается на показателе преломле
ния. Следовательно, теперь мы с большим основанием можем утверждать
что при наличии таких больших концентраций ионов фтора в раствора
свинца возникает новое соединение, состав которого можно представлять
в виде иона PbF^+.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Белый М. У., Кондиленко И. И., Шишловский А. А., в Сб. «Па
мяти С. И. Вавилова».— Изд. АН СССР, 1952; Кондиленко И. И.,
А. А. Шишловский, ДАН СССР, 35, 181 (1942).
2. Вавилов С. И., Собр. соч., т. 2, стр. 122.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
3. Шишловский А. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 678 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

М. У. БЕЛЫЙ и К. Ф. ГУДЫМЕНКО

ЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ПОГЛОЩЕНИЕ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ОЛОВА

Люминесценция растворов солей олова наблюдалась сравнительно авно. А. А. Шишловский [1] указывал, что подкисленные растворы лористой соли олова дают слабое зеленоватое свечение. П. Прингсгейм 2] описывал довольно сильное свечение олова в соляной кислоте, огова-иваясь, что люминесценция очень быстро исчезала под воздействием блучения.

Так как внешняя электронная оболочка двухвалентного Sn^{++} подобна болочкам Pb^{++} и Tl^{+}, люминесценция которых довольно хорошо изучена [3], то представляло определенный интерес провести детальные исследо-вания люминесценции растворов солей олова.

При исследовании использовались кислоты и соответствующие соли лова квалификации ХЧ. Источником возбуждения люминесценции слу-жила высоковольтная искра между цинковыми лектродами. Спектры люминесценции фото-графировались на светосильных спектрогра-фах — кварцевом и стеклянном; распределение нергии определялось методом фотографиче-ской фотометрии. Спектры поглощения измеря-лись на спектрофотометре СФ-4 дифференциаль-ным методом с исключением собственного погло-щения растворителя.

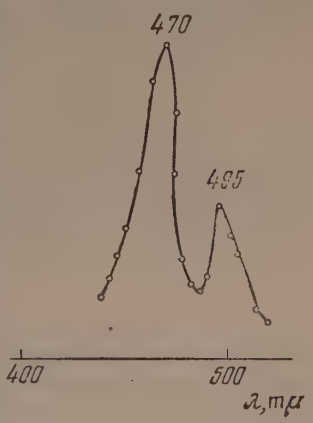


Рис. 1. Распределение энергии в спектре люминесценции раствора Sn^{++}+HCl

Исследование свечения растворов соли оло-а в соляной кислоте различных концентраций показало, что спектр люминесценции этих рас-творов состоит из двух полос с λ_{max}=470 и 495 mμ рис. 1), положение которых не зависит от изме-нения концентрации HCl или Sn^{++}. Следует под-черкнуть, что люминесценцией обладают только свежеприготовленные растворы соли двухва-лентного олова, например $SnCl_2$. На воздухе происходит быстрое окисление двухвалентного она олова до четырехвалентного (так, например, для концентрации nCl_2 10^{-4} моль $л^{-1}$ в течение нескольких минут). Состояние окисления олова в растворе определялось реакцией на сероводород. Раствор, содер-жащий только ионы четырехвалентного олова, люминесценцией не обла-дает ни в видимой, ни в ультрафиолетовой областях.

Если раствор $SnCl_2$ поместить сразу же после приготовления в герме-ическую кювету, то люминесценция сохраняется как угодно долго, при-чем продолжительное, порядка несколько часов, облучение искрой не лияет на интенсивность свечения.

Следует иметь в виду, что ионы двухвалентного олова могут перейти четырехвалентное благодаря наличию кислорода, растворенного в кисло-е. Поэтому концентрация олова в таких растворах должна быть больше онцентрации кислорода.

В водных растворах $SnCl_2$ наблюдается люминесценция такого же цвета, днако свечение быстро исчезает из-за гидролиза.

Спектры поглощения двух- и четырехвалентного олова в соляной кислоте

существенно отличаются друг от друга. Действительно, в то время как для двухвалентного олова наблюдаются три максимума (рис. 2), в спектре поглощения четырехвалентного олова (рис. 3) указанная структура отсутствует. Укажем, что все три полосы в растворе соли двухвалентного олова люминесцентно активны.

Нами обнаружено, что раствор двухвалентного олова в серной кислоте обладает очень яркой люминесценцией. Как видно из рис. 4, спектр люминесценции таких растворов сильно зависит от концентрации серной кислоты,

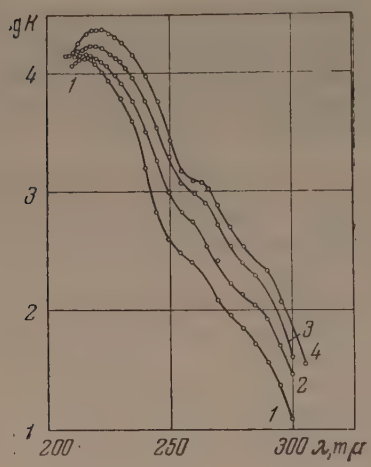


Рис. 2

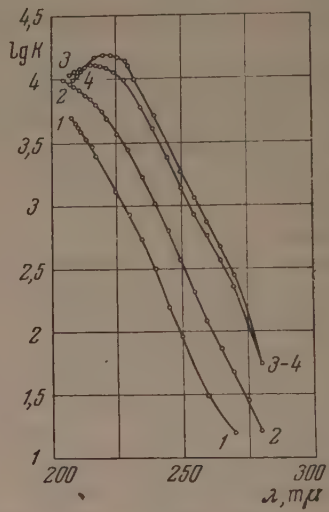


Рис. 3

Рис. 2. Спектры поглощения растворов двухвалентного олова в соляной кислоте. $C_{SnCl_2} = \text{const} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$, C_{HCl} равна: *1* — 1, *2* — 3, *3* — 6, *4* — 11 моль л$^{-1}$

Рис. 3. Спектры поглощения растворов четырехвалентного олова в соляной кислоте (концентрации те же, что на рис. 2)

причем при максимальной концентрации кислоты спектр представляет собой широкую полосу с двумя максимумами в области 550 и 615 mμ (кривая *1* рис. 4). При уменьшении концентрации кислоты полоса с $\lambda_{max} = 550$ mμ сильно понижается и более выраженным становится второй максимум с $\lambda = 615$ mμ (кривые *2* и *3*). При дальнейшем разбавлении раствора H_2SO_4 люминесценция наблюдается только в красной части спектра, максимум свечения находится в инфракрасной области. Следовательно, при изменении концентрации серной кислоты имеет место перераспределение энергии в трех полосах свечения.

Способность люминесцировать растворов $SnSO_4$ в концентрированной серной кислоте сохраняется на воздухе и при длительном облучении. Окисление происходит только при нагревании раствора до 100°. Растворы же $SnSO_4$ в разбавленной серной кислоте сохраняют способность к свечению только в закрытой кювете, окисляясь на воздухе до $Sn(SO_4)_2$ тем быстрее, чем меньше концентрация серной кислоты.

Спектры поглощения растворов двух- и четырехвалентного олова в серной кислоте аналогичны спектрам поглощения растворов соляной (рис. 5).

Отметим, что спектр поглощения двухвалентного олова обладает одинаковой структурой не только в серной и соляной кислотах, но и в HBr, HJ, $HClO_4$ [4]. Таким образом, можно утверждать, что во всех этих случаях мы имеем дело с одним и тем же центром поглощения. Повидимому, как поглощение, так и люминесценцию обусловливает двухвалентный катион олова, возбужденное состояние которого триплетное (^3P).

Если сравнить внешние электронные оболочки катионов тяжелых металлов, растворы которых обладают люминесценцией, а именно Tl^{+}, Pb^{++}

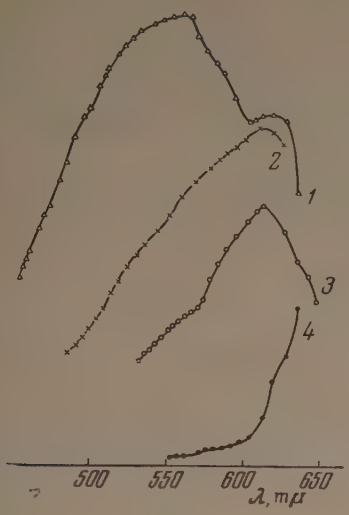


Рис. 4

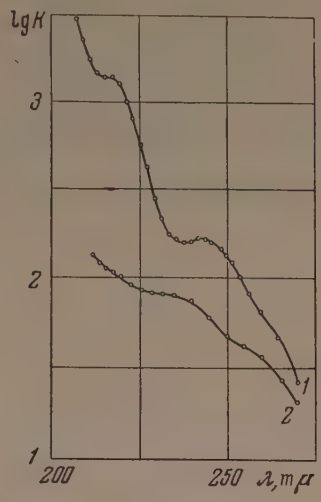


Рис. 5

Рис. 4. Распределение энергии в спектрах люминесценции растворов двухвалентного олова в серной кислоте ($C_{H_2SO_4}$ равна: *1* — 18, *2* — 14, *3* — 9, *4* — 5 моль л$^{-1}$)

Рис. 5. Спектры поглощения растворов двух- и четырехвалентного олова в серной кислоте ($C_{H_2SO_4}$ = 1 моль л$^{-1}$): *1* — Sn^{++}, *2* — Sn^{++++}

и Sn^{++}, то легко заметить, что все они имеют по два *s*-электрона. Это позволяет думать, что люминесценция в этих случаях всегда обусловлена именно наличием этих электронов. Действительно, растворы солей этих элементов, катионы которых лишены внешних *s*-электронов (Tl^{+++}, In^{+++}, Sn^{++++}), люминесценцией не обладают.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко
и Киевский пединститут
им. М. Горького

Цитированная литература

1. Шишловский А. А., Фізичні записки АН УССР, 9, 19 (1940).
2. Pringsheim P., Vogel M., Physica, 7, 225 (1941).
3. Кондиленко И. И., Шишловский А. А., ДАН СССР, 35, 181 (1942). Гордон Б. Е., ЖФХ, 15, 448 (1941).
4. Fromherz H., Walls H. J., ZS. f. Phys. Chem., Abt. A, 178, 29 (1937).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ М. У. БЕЛОГО и А. А. ШИШЛОВСКОГО и М. У. БЕЛОГО и К. Ф. ГУДЫМЕНКО

Ф. И. Федоров (к А. А. Шишловскому). Какой источник Вы использовали для возбуждения и какова длина волны?

А. А. Шишловский. Возбуждение люминесценции исследуемых растворов лежит в коротковолновой области. Поэтому ртутная лампа, которой обычно пользуются, не способна возбудить люминесценцию; надо пользоваться конденсированной искрой или дугой с металлическими электродами. Это область, близкая к 2000—2300 Å. Но общего ответа я не могу дать, так как это зависит от конкретного объекта.

Ф. И. Федоров. Вы исследовали влияние примесей?

А. А. Шишловский. Здесь чаще всего будет происходить простое наложение поглощения примесей на спектр исследуемого вещества. Влияния в виде ассоциаций, как правило, при наличии других катионов, нет.

В. Л. Левшин. Я хотел бы сделать общее замечание. Исследование люмин
ценции и абсорбции солей неорганических веществ представляет большой интер
Это особенно касается люминесценции. Этим методом мы получаем возможность
раздо глубже изучать и состояние ионов, и действие на ионы сольватной оболоч
окружающей среды, и протекание химических процессов. М. У. Белый указывает, ч
люминесценция ионов олова быстро изменяется: под влиянием окислителей олово ст
новится четырехвалентным, и весь этот процесс протекает буквально на глазах;
можем проследить все его этапы, если поставить опыт в надлежащих условиях.

М. Л. Кац. В работе убедительно показано, что обусловливают поглощ
пие и люминесценцию не комплексы, а ионы олова, в отличие от интерпретации др
гих авторов. Это существенный результат работы.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Н. А. ТОЛСТОЙ, А. К. ТРОФИМОВ, А. М. ТКАЧУК и Н. И. ТКАЧУК

КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛАТИНОСИНЕРОДИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Введение

Свечение платиносинеродистых солей издавна привлекало к себе вни-ание многих исследователей. Классическая работа Стокса [1] (1853 г.), которой предлагается метод скрещенных светофильтров, ставший одним з главных приемов изучения люминесценции, связана с исследованием вечения пластиносинеродистых солей. В течение последующих ста лет публиковано довольно много работ по люминесценции платиноцианидов. днако мы все еще не располагаем надежными систематическими данными ефеноменологического характера, которые могли бы быть положены в ос-ову теоретической интерпретации люминесценции этого интересного и воеобразного класса люминофоров. Вместе с тем, громадная яркость све-ения этих веществ, относительная простота их химического строения, раз-ообразие спектров и связанная с этим перспективность установления го-ологических закономерностей делают платиноцианиды заманчивым объек-ом комплексного исследования люминесценции. Характерное для послед-его времени оживление интереса к связи люминесцентных свойств с кри-аллической структурой вещества, вызванное появлением ряда важных сследований в этой области, не оставляет сомнения в том, что класс пла-иноцианидов будет охвачен систематическим комплексным исследова-ием. Подобное комплексное исследование должно включить в себя:) химически-препаративную часть и 2) оптическую часть.

Установленная в ряде ранних исследований резкая зависимость свойств латиноцианидов от содержания в них кристаллизационной воды и от ызванных различием в препаративных методах кристалло-модифи-ационных вариаций делает необходимым тщательное установление физико-имической индивидуальности изучаемых образцов. Многочисленные про-иворечия в данных по люминесценции платиноцианидов несомненно свя-аны с пренебрежением указанными обстоятельствами. Вследствие этого оминально одинаковые объекты, изучавшиеся различными исследовате-ями, в действительности имели различную физико-химическую природу.

Собственно оптические исследования, очевидно, включающие в себя ектральные измерения (поглощение, излучение), измерения выхода, по-яризационные исследования и, наконец, кинетику свечения, до сего вре-ени не могли быть феноменологически замкнутыми вследствие невозмож-ости каких-либо кинетических измерений. Действительно, если для изу-ения спектров, выхода и поляризации мы располагаем хорошо разрабо-анными методами, то для изучения кинетики мы имеем флуорометр ($\tau < 10^{-8}$ сек) и фосфороскопы (из них для тауметра $\tau > 10^{-5}$ сек). Опыт показы-ет, что релаксация свечения платиноцианидов ускользает как от флуоро-тра, так и от тауметра, т. е. относится к тому самому «белому пятну» временах релаксации люминесценции ($10^{-8} \div 10^{-5}$ сек.), о котором говорил И. Вавилов еще на II Всесоюзном совещании по люминесценции.

В настоящее время положение с методикой изучения кинетики измени-сь. Разработанный за последние годы метод ультратауметра [2—4]

закрывает «белое пятно» в кинетике люминесценции и позволяет постави задачу исследования люминесценции платиносинеродистых солей как по ную комплексную задачу. В настоящей работе излагаются полученны впервые данные о кинетике свечения ряда синтезированных нами платин синеродистых солей.

1. Методика

Измерения времени релаксации люминесценции производились методом ультр тауметра с механическим модулятором света [4]. Будучи основан на тех же принц пах, что и тауметр [5], ультратауметр отличается: 1) резко увеличенной крутизн фронтов прямоугольных импульсов возбуждающего света, 2) практической безине ционностью цепей фотоэлектронных умножителей, достигнутой применением като ных повторителей, монтированных непосредственно в стыке с ФЭУ, и 3) широкополо ностью специально построенного для ультратауметра катодного осциллографа (2 Hz ÷10 MHz при коэффициенте усиления ~500). Более подробное описание методики ул тратауметра в целом будет дано в другом месте.

2. Синтез платиносинеродистых солей

Исходным материалом для получения ряда платиноцианидов служил платин синеродистый барий, синтезированный нами по методу Бергзоэ [6]. Водный раств (8—10%) платинохлористоводородной кислоты прибавлялся в горячий водный ра твор гидрата окиси бария, взятого в 7—8-кратном количестве относитель $H_2[PtCl_6]$. Через реакционную смесь при непрерывном нагревании пропускался S до тех пор, пока раствор полностью не обесцвечивался и показывал ясную кисл реакцию. Четырехвалентная платина при этом полностью восстанавливалась до дву валентной:

$$H_2[PtCl_6] + 7Ba(OH)_2 + 5SO_2 = PtSO_3.3BaSO_3 + BaSO_4 + 3BaCl_2 + 8H_2O.$$

Далее реакционная смесь подщелачивалась по лакмусу гидратом окиси бари Отфильтрованный и промытый теплой водой белый осадок двойной со $PtSO_3.3BaSO_3$ подвергался при нагревании на водяной бане обработке раствор цианистого бария $Ba(CN)_2$, взятого в небольшом избытке относительно количест требуемого согласно реакции

$$PtSO_3.3BaSO_3 + 2Ba(CN)_2 = Ba[Pt(CN)_4] + 4BaSO_3.$$

Избыток $Ba(CN)_2$ выделялся углекислым газом, который пропускался чер нагретую реакционную смесь, в результате чего получался осадок $BaCO_3$ и HCN (га После отделения нерастворимых солей бария ($BaSO_3$ и $BaCO_3$) прозрачный раств осторожно выпаривался. Из холодного раствора выделялись желто-зеленые кристал $Ba[Pt(CN)_4].4H_2O$ с сине-фиолетовым отблеском и яркой зеленой люминесценци

Получение платиноцианидов Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Y, L Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Tu, Yb. Сульфаты этих металлов растворимы. Соотве ствующие платиноцианиды приготовлялись по реакции двойного обмена в водн растворе:

$$Ba[Pt(CN)_4] + Me_2SO_4 = Me_2[Pt(CN)_4] + BaSO_4 \downarrow.$$

Получение платиноцианидов Ca, Sr. Сульфаты этих металл плохо растворимы. Соответствующие платиноцианиды получались из $K_2[Pt(CN)$ изготовленного по способу, указанному выше. Сначала получалась нерастворим медная соль

$$K_2[Pt(CN)_4] + CuSO_4 = Cu[Pt(CN)_4] + K_2SO_4,$$

которая переводилась в платиноцианид Ca или Sr по реакции

$$Cu[Pt(CN)_4] + Ca(OH)_2 = Ca[Pt(CN)_4] + CuO \downarrow + H_2O.$$

Все полученные платиноцианиды подвергались многократной перекристалли ции. Полученные препараты по своим свойствам, в частности по температурам превр щения кристаллогидратов и по изменению цвета, полностью отвечают данным, при

имым в химической литературе. Это избавило нас от необходимости производить дополнительный химический анализ. Тем не менее, мы сочли полезным проверить химический состав исходного $Ba[Pt(CN)_4]\cdot 4H_2O$. Для этого определялось количество Ba и $Pt(CN)_2$. Анализ подтвердил указанный состав соли. Кроме того, мы проверили состав нескольких платиноцианидов редких земель. Это делалось косвенным путем по количеству образующегося при их синтезе $BaSO_4$.

Как говорилось выше, количество кристаллизационной воды в препаратах платиноцианидов сильнейшим образом влияет на их оптические свойства. Для определенности мы ограничились в большинстве случаев приготовлением кристаллогидратов с максимальным содержанием H_2O и безводными солями (кроме соли Ba и Mg, для которых были изготовлены некоторые промежуточные кристаллогидраты). Максимально-водные соли получались медленной кристаллизацией из насыщенного раствора с сохранением небольшой части маточного раствора. Безводные соли получались длительным прогреванием кристаллогидратов при температурах, указанных в литературе.

Для ряда платиноцианидов имеет место изоморфизм. Соли, кристаллизовавшиеся из растворов с разным pH, образуют разные формы. Мы получили соли Ca, Sr и Ba двух форм выделением их из нейтрального и щелочного (цианистого) растворов.

3. Результаты измерений

Свечение всех исследованных нами платиноцианидов характеризуется тем, что яркость стационарного свечения пропорциональна интенсивности возбуждения E, кривые разгорания и затухания симметричны и являются экспонентами*

$$I_{\text{разг}} \approx E(1 - e^{-t/\tau}), \qquad I_{\text{затух}} \approx Ee^{-t/\tau}.$$

Таблица 1

Формула	Количество кристаллиз. воды	t, °C	$\tau\cdot 10^7$, сек	$\tau\cdot 10^7$ сек при t=20°	Примечания
i$_2$ [Pt (CN)$_4$]	Без воды	—150	12	5	
i$_2$ [Pt (CN)$_4$]	x H_2O	—150	10	2	
a$_2$ [Pt (CN)$_4$]	Без воды	—150	10	7	
a$_2$ [Pt (CN)$_4$]	3 H_2O	—150	8,5	4	
$_2$ [Pt (CN)$_4$]	Без воды	—150	6	5	
$_2$ [Pt (CN)$_4$]	3 H_2O	—150	9,5	5	
b$_2$ [Pt (CN)$_4$]	x H_2O	—150	8,5	2	
i$_2$ [Pt (CN)$_4$]	x H_2O	—150	Красный	2	
g [Pt (CN)$_4$]	2 H_2O	—150	9,5	7	
g [Pt (CN)$_4$]	5 H_2O	—126	9	5	
a [Pt (CN)$_4$]	Без воды	—150	9	6	
a [Pt (CN)$_4$)]	5 H_2O	—150	5,8	3,5	Из нейтральной среды
a [Pt (CN)$_4$]	5 H_2O	—150	8	5,6	Из щелочной среды
[Pt (CN)$_4$]	Без воды	—150	12,8	10,5	
)Pt (CN)$_4$]	5 H_2O	—150	12,5	3	Из нейтральной среды
[Pt (CN)$_4$]	5 H_2O	—150	7,8	3	Из щелочной среды
a [Pt (CN)$_4$]	Без воды	—150	5,5	4	
a [Pt (CN)$_4$]	2 H_2O	—100	4	2	
a [Pt (CN)$_4$]	4 H_2O	—150	6	4	Из нейтральной среды
[Pt (CN)$_4$]	4 H_2O	—150	9	8	Из щелочной среды
[Pt (CN)$_4$]$_3$	21 H_2O	—183	Красный	Красный	
a$_2$ [Pt (CN)$_4$]$_3$	18 H_2O	—183	11	6	
a$_2$ [Pt (CN)$_4$]$_3$	18 H_2O	—183	<1	<1	
a$_2$ [Pt (CN)$_4$]$_3$	18 H_2O	—183	4	1—1,5	
a$_2$ [Pt (CN)$_4$]$_3$	18 H_2O	—183	1	<1	
a$_2$ [Pt (CN)$_4$]$_3$	18 H_2O	—183	11	6	
a$_2$ [Pt (CN)$_4$]$_3$	21 H_2O	—183	3	Красный	
a$_2$ [Pt (CN)$_4$]$_3$	21 H_2O	—183	3	»	
a$_2$ [Pt (CN)$_4$]$_3$	21 H_2O	—183	<1	»	
a$_2$ [Pt (CN)$_4$]$_3$	21 H_2O	—183	7	»	

* Небольшие отклонения от экспоненциальности релаксации (например наличие суммы двух экспонент с незначительно различающимися τ) нашим методом пока установлены быть не могут.

Величина τ не зависит от E и изменяется с температурой. Большинство веществ было изучено нами в широком интервале температур (как правило от температуры —150° до температуры, при которой начинает утрачиваться кристаллизационная вода). В табл. 1 дается сводка величин τ для различных солей при наинизшей температуре опыта и при комнатной температуре.

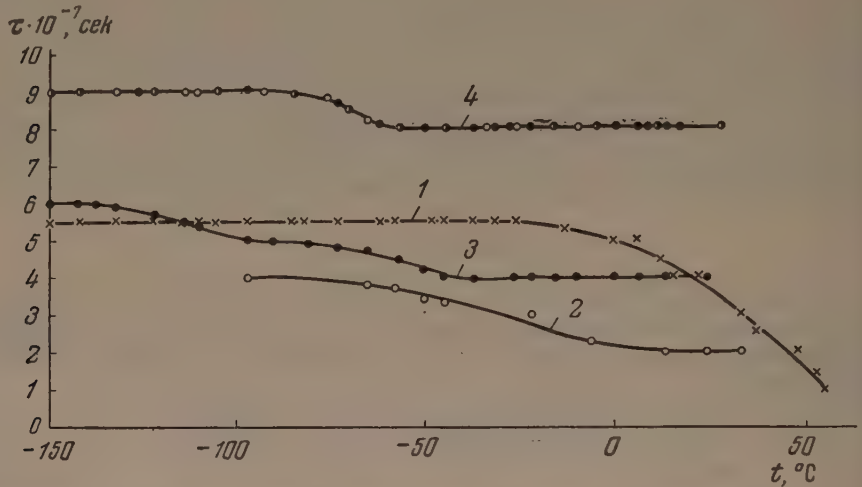


Рис. 1. Температурная зависимость времени релаксации: *1* — $Ba[Pt(CN)_4]$, *2* — $Ba[Pt(CN)_4]\cdot 2H_2O$, *3* — $Ba[Pt(CN)_4]\cdot 4H_2O$ из нейтральной среды, *4* — $Ba[Pt(CN)_4]\cdot 4H_2O$ из $Ba(CN)_2$; крестики и черные кружки — нагрев, светлые кружки — охлаждение

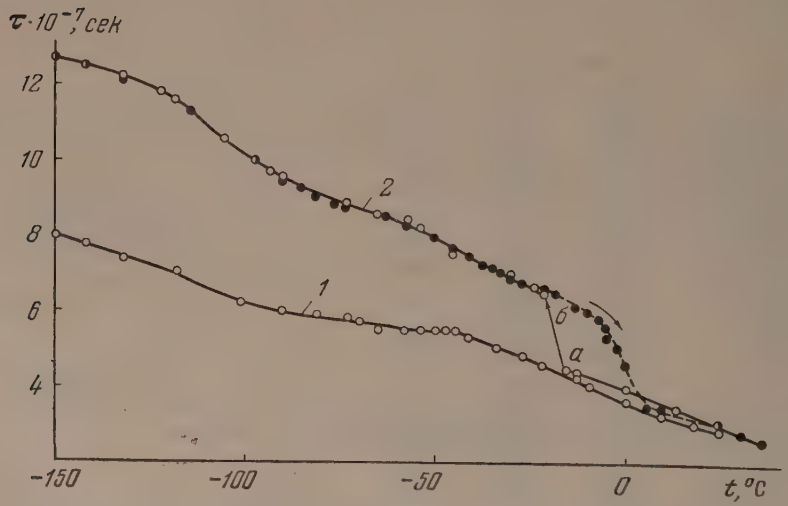


Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации: *1* — $Sr[Pt(CN)_4]\cdot 5H_2O$ из щелочной среды, *2* — $Sr[Pt(CN)_4]\cdot 5H_2O$ из нейтральной среды; черные кружки — нагрев, светлые кружки — охлаждение

Примеры полных температурных зависимостей τ приводятся на рис. 1, 2, 3.

Из табл. 1 следует, что величина τ зависит не только от характера катиона в данном платиноцианиде, но и от количества кристаллизационно

воды, хотя в общем времена релаксации у подавляющего числа солей заключены в пределах $10^{-6} \div 10^{-7}$ сек.

На рис. 1 приведены температурные зависимости τ для четырех образцов бариевой соли: безводной, двухводной и двух четырехводных солей, полученных кристаллизацией из щелочного и из нейтрального растворов. Зависимости $\tau(t)$, как видно, существенно различны для этих четырех образцов.

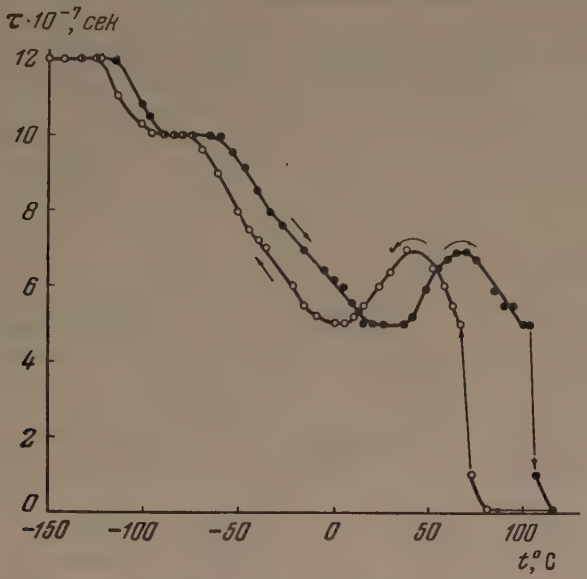


Рис. 3. Температурная зависимость времени релаксации $Li_2[Pt(CN)_4]$ безводного; черные кружки — нагрев, светлые кружки — охлаждение

На рис. 2 приведены зависимости $\tau(t)$ для двух максимальноводных стронциевых солей, также полученных из нейтрального и щелочного растворов. Так же, как и в случае бариевой соли, $\tau(t)$ здесь различны. Обращает на себя внимание наличие температурного гистерезиса в зависимости $\tau(t)$. Это явление, наблюдаемое также и для ряда других солей, по-видимому, связано с кристалломодификационными переходами. Применявшиеся нами скорости нагрева или охлаждения, достаточно малые для установления температурного равновесия в области устойчивости какой-либо одной кристаллической формы, становятся чрезмерно большими в области, где одна форма переходит в другую. Это явлениие не объясняется тривиальной потерей кристаллизационной воды, так как в ряде случаев гистерезис имеет место в области достаточно низких температур и, кроме того, он наблюдается также у безводных солей.

Любопытно, что в районе температурного гистерезиса имеют место быстрые изменения цвета свечения. Так, например, при охлаждении от точки до точки *б* (рис. 2, кривая *2*) цвет свечения резко меняется с фиолетового на белый.

Весьма интересный пример (рис. 3) резкого температурного изменения свойств свечения дает литиевая безводная соль. При температуре около 100° цвет резко изменяется с зеленого на голубой и τ падает от $5 \cdot 10^{-7}$ сек до неизмеримо малого ($< 5 \cdot 10^{-8}$ сек). Эта соль показывает весьма своеобразные особенности в ходе $\tau(t)$ и при других, более низких температурах (рис. 3). Нерегулярный характер зависимости $\tau(t)$ (например температурные «плато», подъем τ с температурой, скачкообразные изменения τ) наблюдается и у некоторых других солей. Этим особенностям часто сопутствуют изменения цвета свечения.

Натриевая трехводная соль обнаруживает еще одну особенность, заключающуюся в том, что в интервале $\approx$—50÷20°, кроме быстрого релаксационного процесса ($\tau = 4 \div 6 \cdot 10^{-7}$ сек), имеется сравнительно медленный релаксационный процесс ($\tau \approx 10^{-4}$ сек). У других солей мы таких «хвостов» в разгорании и затухании пока не наблюдали.

Мы проделали некоторые опыты также и с водными растворами платиноцианидов. Ограничимся сообщением предварительных данных. В жидких водных растворах свечение практически отсутствует. При замораживании

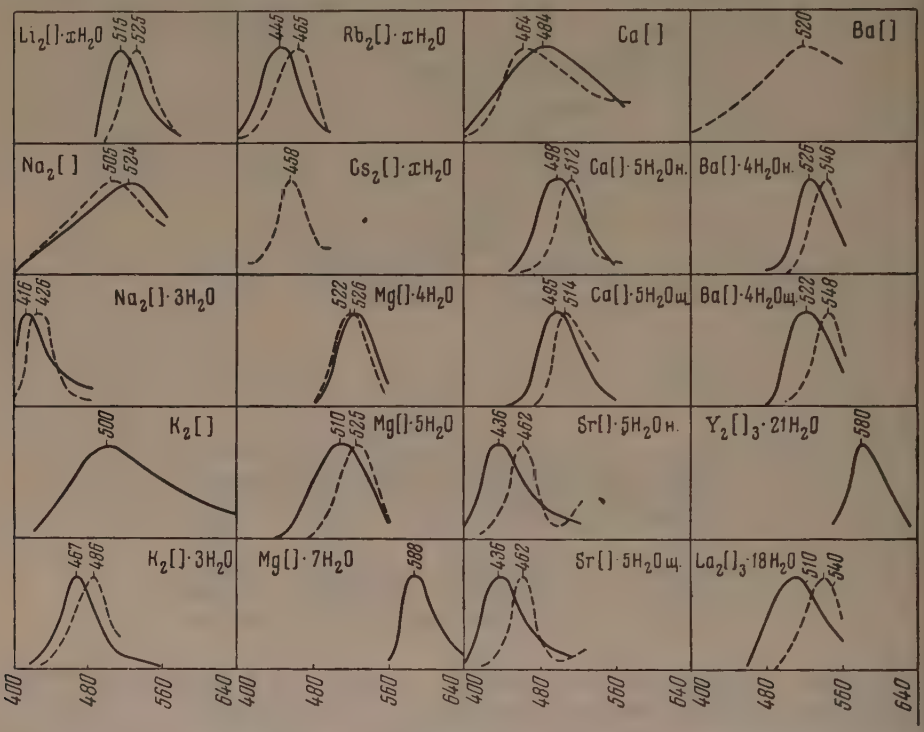


Рис. 4. Спектры свечения платиноцианидов (в квадратных скобках всюду $Pt(CN)_4$) при 20° (сплошные линии) и —183° (пунктир). По оси абсцисс отложена λ в $m\mu$, по оси ординат — интенсивность в относительных единицах

водных растворов бариевой или калиевой солей возникает чрезвычайно яркое свечение. Это свечение еще наблюдается при концентрациях порядка 10^{-7} моль $л^{-1}$. Концентрационные зависимости цвета свечения весьма любопытны. В табл. 2 приведено качественное представление о вариациях цвета свечения при температуре порядка —180° (концентрация указана в моль $л^{-1}$).

Таблица 2

Соль	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Калиевая	Белесый	Желтый	Синий	Синий (слабый)	Свечения нет
Бариевая	Желтый	»	»	То же	То же

С повышением температуры от —180 до 0° выход свечения падает. Существенно, что свечение практически исчезает при температурах, заметно более низких, чем 0°, иначе говоря, тушение не связано с таянием

ьда. Если считать, что при резком замораживании очень разведенного раствора (пробирка с раствором погружалась в жидкий воздух) платиноианид не выкристаллизовывался, то представляется удивительным, что при расстояниях между ионами порядка 500 Å и более наблюдаются концентрационные эффекты. Для не слишком слабых растворов ($C \approx 10^{-5}$ моль $л^{-1}$) можно измерить τ. При $C = 5 \cdot 10^{-5}$ для бариевой и калиевой солей при $-183°$ $\tau \approx 2-2{,}5 \cdot 10^{-6}$ сек. С повышением температуры τ падает до значения $<10^{-7}$ сек. При меньших концентрациях (при начинающемся превращении желтого свечения в синее) τ при $-183°$ становится меньше ($\sim 1 \cdot 10^{-6}$ сек). Указанные явления представляют, по нашему мнению, интерес для дальнейшего исследования.

В заключение приведем ориентировочные данные о спектрах свечения ряда солей при комнатной температуре и при температуре жидкого кислорода или азота (рис. 4).

Выводы

1. Метод ультратауметра делает доступной исследованию кинетику свечения класса платиносинеродистых солей.
2. Релаксация свечения платиноцианидов, за некоторыми исключениями, характеризуется интервалом времени $10^{-6} \div 10^{-7}$ сек.
3. Существуют соли с временем релаксации флуорометрического порядка.
4. Кинетика свечения сложным образом связана с природой катиона, с количеством кристаллизационной воды и с характером кристаллической модификации.
5. Кинетика свечения, наряду со спектром свечения, может считаться чувствительным признаком изменения состояния кристаллической решетки платиноцианида.
6. Замороженные водные растворы платиноцианидов обнаруживают яркое свечение с длительностями тех же порядков, что и твердые соли. Температурный ход τ, однако, существенно различен.
7. Спектр свечения замороженных водных растворов обнаруживает концентрационную зависимость в области очень малых концентраций.

Новые данные о люминесценции платиноцианидов, излагаемые в настоящей статье, имеют предварительный характер и ставят своей целью снова привлечь внимание к этому интересному классу веществ, изучение которых обещает пролить дополнительный свет на вопрос о роли кристаллического состояния в явлении люминесценции. Мы предполагаем в дальнейшем изложить результаты более подробных опытов с платиноцианидами.

Цитированная литература

. Stokes G. G., Phil. Trans., **143** (1), 1853.
. Толстой Н. А., Труды ГОИ, Сессия, посвященная памяти акад. С. И. Вавилова, стр. 171. — Оборонгиз, М., 1953.
. Толстой Н. А., Ткачук Н. Н., ДАН СССР, **95**, 65 (1954).
. Толстой Н. А., ДАН СССР, 102, 935 (1955).
. Толстой Н. А., Феофилов П. П., УФН, **41**, 44 (1950).
. Bergsöe P., ZS. f. anorg. Chem., **19**, 319 (1899).

РЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Н. А. ТОЛСТОГО, А. К. ТРОФИМОВА, А. М. ТКАЧУК и Н. Н. ТКАЧУКА

В. Л. Левшин. Работа представляет большой интерес, потому что здесь в большом диапазоне измерений длительностей очень тщательно и детально прослеживается ход изменения длительности возбужденных состояний и наблюдается действительно большое количество переходов вещества из одной модификации в другую.

А. Н. Севченко. С. И. Вавилов неоднократно говорил, что целый ряд со единений должен иметь длительность возбужденного состояния от 10^{-5} до 10^{-8} сек но, к сожалению, приборов для изучения этих времен не было. Теперь этот прибо создан.

А. А. Шишловский. Из доложенных опытов с несомненностью явствует что на свойства люминесценции в случае замороженных растворов платины и плати новых кристаллических солей влияет ближний порядок вокруг ионов платины. Эт согласуется с тем, что мы имеем в наших случаях растворов солей таллия и свинца Но имея в виду это влияние на люминесценцию ближнего порядка, с наличием кото рого повидимому, все согласны, тем не менее почему-то всегда пытаются объяснит тушение люминесценции только лишь температурным фактором, причем без доста точного на то основания. Может быть, температурное тушение в случае замороженны водных растворов платины имеет место, но не оно играет роль в разгорании люминес ценции при переходе от жидких растворов.

Б. А. Пятницкий. Такие же «плато» в зависимости τ от температуры обна ружены нами с М. С. Фадеевой для некоторых органических соединений при темпера туре около температуры жидкого воздуха.

Н. А. Толстой. Когда мы нагреваем вещество, начиная от температур жидкого воздуха, происходят изменения теплового движения решетки. Может быть эти изменения происходят не плавно, а «ступенями», в том смысле, что какие-то сте пени свободы, «размораживаясь», включаются последовательно и оказывают после довательное влияние на величину τ.

Кроме того, может происходить и модификационная перестройка решетки. Эт явление заслуживает тщательного изучения.

Я также полагаю, что реальные условия, при которых тушение в жидких водны растворах платиноцианидов уменьшается или уничтожается (переход к заморожен ным растворам или к твердым солям и понижение температуры), могут быть связаны с возрастанием длительности, вызванным усилением запрета на излучательны переходы, запрета, налагаемого на центр свечения окружающей средой и зависящег от температуры и структуры среды. Приведенный в докладе пример с солью лити делает вероятным такую картину.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. М. БОНЧ-БРУЕВИЧ

ОБ ИЗМЕРЕНИЯХ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ ПОМОЩИ ФАЗОВОГО ФЛУОРОМЕТРА

Под флуорометрами обычно понимают устройства для прямого измерения длительности затухания флуоресценции, лежащей в области 10^{-8} сек и меньше; для этого исследуемое вещество облучается модулированным по интенсивности светом $E(t)$ и закон изменения интенсивности света люминесценции $I(t)$ сопоставляется с законом модуляции возбуждающего света. Известно, что если интенсивность возбуждающего света изменяется гармонически

$$E = E_0(1 + m\cos\omega t),$$

то при спонтанном излучении в области $t \gg \tau$ после начала облучения интенсивность света люминесценции также следует гармоническому закону

$$I = I_0[1 + M\cos(\omega t - \varphi)],$$

причем

$$M = \frac{m}{(1+\omega^2\tau^2)^{1/2}}, \qquad (1)$$

$$\varphi = \operatorname{arc\,tg}\,\omega\tau. \qquad (2)$$

При модуляции света по закону, более сложному, чем гармонический, соотношения (1) и (2) сохраняют свою силу для каждой гармоники возбуждающего света.

Во всех флуорометрах величина τ определяется по измерению сдвига фаз между светом люминесценции и возбуждающим светом (2). В зависимости от метода измерения этого сдвига фаз флуорометры могут быть отнесены к фотометрическим [1—6], стробоскопическим [7—12] и фазовым флуорометрам (с непосредственным измерением сдвига фаз) [13—19].

Точность измерения на большинстве флуорометров, указываемая их авторами, лежит в области $3\cdot10^{-10} \div 10^{-9}$ сек. Однако разброс в величинах τ, приводимых даже в наиболее серьезных работах, выходит далеко за эти пределы. Так, значения τ колеблются для: стильбена $1\cdot10^{-9} \div 6\cdot10^{-9}$ сек, фенантрена $5{,}2\cdot10^{-9} \div 13{,}5\cdot10^{-9}$ сек и флуорена $8\cdot10^{-9} \div 15\cdot10^{-9}$ сек и т. д.

Такие расхождения в величинах τ значительно снижают ценность флуорометрических измерений. Они могут быть обусловлены как неостаточной чистотой исследуемых веществ, так и ошибками измерений. Измерения при помощи фотометрических и стробоскопических флуорометров подвергались критической оценке в ряде работ [2, 10, 13]. Наибольшее распространение в последнее время получили фазовые флуорометры, обладающие рядом преимуществ. Погрешности измерений на таких флуорометрах не рассмотрены и источники возможных ошибок до настоящего времени не выявлены.

Общая схема фазового флуорометра приведена на рис. 1. Измерение длительности флуоресценции сводится к двухкратному определению

разности фаз между оптическими сигналами в двух каналах: а) при помещении в измерительный канал рассеивателя ($\varphi_р$), б) при замене рассеивателя на исследуемое вещество ($\varphi_ф$). При этом $\varphi = \varphi_ф - \varphi_р$.

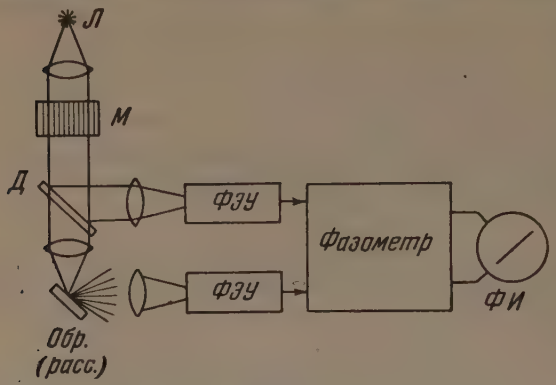


Рис. 1. Общая схема фазового флуорометра: *Л* — источник света, *М* — элемент оптического модулятора, *Д* — светоделительная пластина

В большинстве флуорометров измерения ведутся по нуль-методу, для чего в прибор включается устройство, позволяющее вводить электронный сдвиг фазы в один из каналов, а фазометр используется как нуль-индикатор. Разрешающая способность последнего $\Delta\varphi_0$ существенно определяет точность измерений. Действительно, из (2) находим

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{1+\omega^2\tau^2}{\omega\tau} 2\Delta\varphi_0. \quad (3)$$

На рис. 2 приведен обобщенный график относительной погрешности измерения τ

$$\frac{\Delta\tau}{2\tau\Delta\varphi_0} = f(\omega\tau).$$

При $\omega\tau = 1$

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{\Delta\tau}{\tau}\Big|_{min} = 4\Delta\varphi_0. \quad (4)$$

Далее, величина $\Delta\varphi_0$ вместе с частотой модуляции ω определяет границы значений τ, в пределах которых величина $\frac{\Delta\tau}{\tau}$ не превосходит определенного значения (p_0). Эта область ограничена величинами

$$\tau^*_{1,2} = \frac{p_0}{4\Delta\varphi_0\omega}\left[1 \pm \sqrt{1 - 16\left(\frac{\Delta\varphi_0}{p_0}\right)^2}\right]. \quad (5)$$

На рис. 2 отмечены значения $\omega\tau^*_1$ и $\omega\tau^*_2$, отвечающие $\Delta\varphi_0 = 1°$ и $p_0 = 0{,}2$.

На рис. 3 приведено семейство графиков

$$\omega\tau^*_{1,2} = f(\Delta\varphi_0,\ p_0).$$

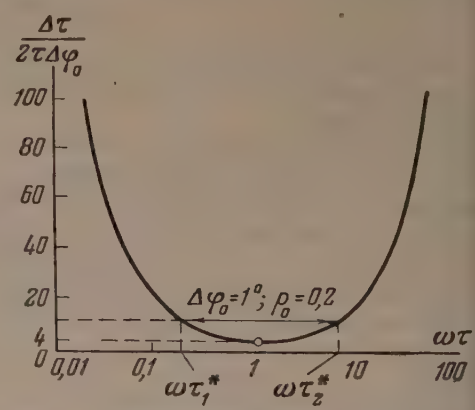


Рис. 2. Обобщенный график относительной погрешности измерений τ на фазовом флуорометре

На оси ординат, помимо значений $\omega\tau^*$, отложены также величины τ (в $m\mu$ сек) при частоте модуляции $F = 10$ MHz. Вертикальная пунктирная линия отвечает $\Delta\varphi_0 = 1°$. Пересечения этой прямой с графиками, соответствующими определенным значениям величины p_0, позволяют наглядно судить о рабочей области прибора.

Разрешающая способность фазового индикатора существенно определяется уровнем флюктуационных помех. Анализ* позволяет заключить,

* Вопросы флюктуационных помех при фазовых измерениях, а также погрешности фазовых измерений, связанные с паразитными явлениями в электронных схемах, более подробно рассмотрены в совместной работе с В. И. Широковым [20].

Вклейка 1

К докладу А. М. Бонч-Бруевича

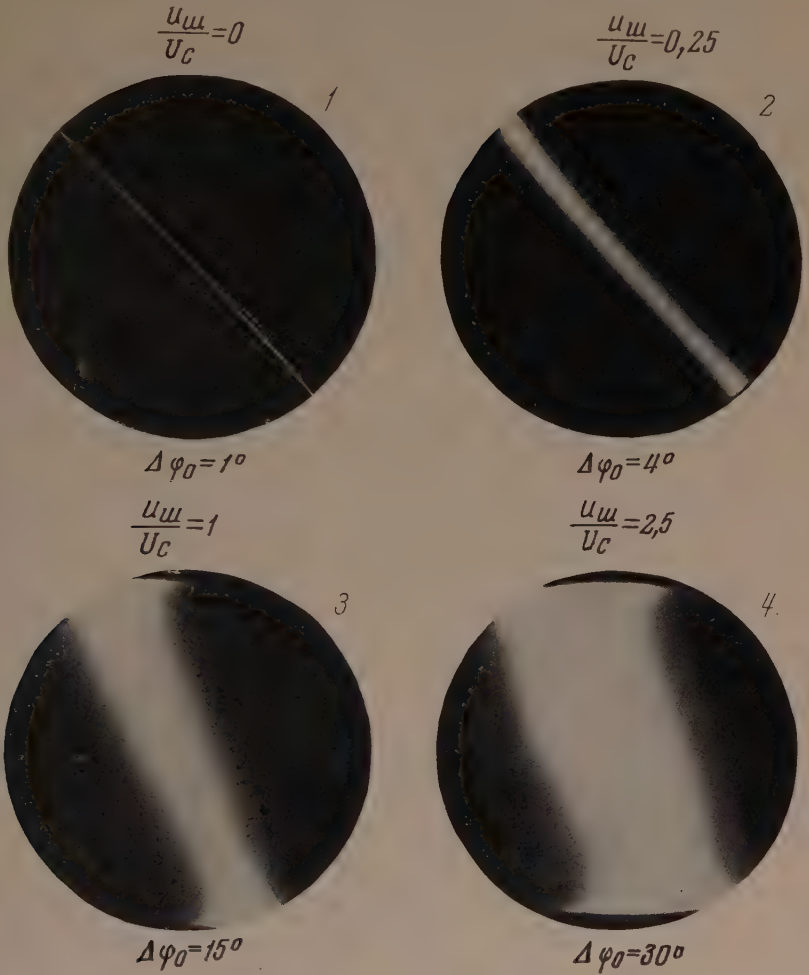


Рис. 4. Осциллограммы, иллюстрирующие действие флюктуационных помех при фазовых измерениях при помощи осциллографической трубки и ухудшение вследствие этого ее разрешающей способности:

$1-\frac{u_ш}{U_c}=0,\ \Delta\varphi_0=1°;\ 2-\frac{u_ш}{U_c}=0{,}25,\ \Delta\varphi_0=4°;$

$3-\frac{u_ш}{U_c}=1,\ \Delta\varphi_0=15°;\ 4-\frac{u_ш}{U_c}=2{,}5,\ \Delta\varphi_0=30°$

го если во всяком случае уровень шума остается меньше уровня полезного сигнала, то пороговая чувствительность устройства определяется риближенным соотношением:

$$\Delta\varphi \approx \Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_ш \approx \Delta\varphi_0 + \frac{a u_{шо}}{U_с}\sqrt{\Delta f_п}\,, \qquad (6)$$

де a — некоторый коэффициент, $u_{шо}$ — эффективное значение флюктуационного напряжения, отнесенное к единичному спектральному интервалу, $\Delta f_п$ — полоса пропускания изерительного устройства.

На рис. 4 приведены фотографии экрана осциллографической трубки при $\varphi = 0$ и отмечены значения разрешающей особности $\Delta\varphi_0$ при разных личинах отношения

$$\frac{u_ш}{U_с} = \frac{u_{шо}}{U_с}\sqrt{\Delta f_п}\,,$$

олученные экспериментально $f_п = 5$ kHz). Пользуясь этими нными, по графикам рис. 3 жно судить, насколько сильувеличивается погрешность ределения τ и сужается рабоя область флурометра с осллографической трубкой даже и относительно малом уровне люктуационных помех.

Как следует из (6), сужая лосу пропускания фазометрического устройства, можно в инципе сколь угодно снизить личину $\Delta\varphi_ш$. Однако при наличии в фазометрическом устройстве селективной электрической цепи щая погрешность измерения сдвига фаз

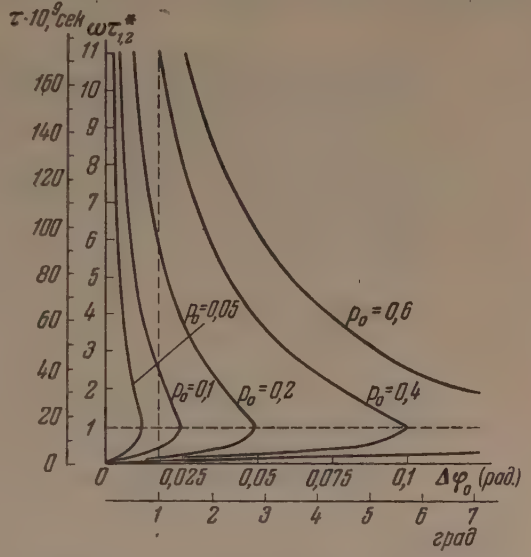


Рис. 3. Семейство графиков $\omega\tau = f(\Delta\varphi_0, p_0)$, определяющих области значений $\omega\tau$ и τ (при $F = 10$ MHz), в пределах которых погрешности измерений не превосходят определенной величины. Пунктирная линия отвечает разрешающей способности индикатора $\Delta\varphi_0 = 1°$

$$\Delta\varphi \approx \Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_ш + \Delta\varphi_\omega \approx \Delta\varphi_0 + \frac{a u_{шо}}{U_с}\sqrt{\Delta f_п} + \varkappa\Delta\Omega\,, \qquad (7)$$

$\varkappa$ — коэффициент, определяемый видом электрической цепи и шириной полосы пропускания, а $\Delta\Omega$ — относительная нестабильность частоты ливаемых сигналов. Чем выше избирательность электрической цепи, , вообще говоря, больше величина $\varkappa$, и снижение величины $\Delta\varphi_ш$ сопровождается возрастанием $\Delta\varphi_\omega$.

Не останавливаясь здесь на деталях, отметим, что хорошее решение лючается в переходе от осциллографической трубки к инерционному ковому индикатору, который сам обладает малой чувствительностью флюктуационным помехам и вместе с тем не вносит частотнофазовых пошностей. У инерционного фазового индикатора разрешающая способть может быть более высокой, чем у осциллографической трубки.

Результаты флурометрических измерений могут быть существенно ажены систематическими погрешностями. Источников таких погрештей в фазовых флурометрах несколько.

Во-первых, к погрешностям порядка нескольких миллимикросекун в определении τ может привести зависимость времени пролета электро нов в ФЭУ от места освещения его фотокатода и величины фототока (рис. 5 Такое изменение условий освещения вполне возможно: а) при замене ра сеивателя на исследуемый образец и б) при введении дополнительного сдви га фазы при помощи изменения длины оптического пути в одном из каналов Насколько нам известно, на эти погрешности внимания не обращалос

Во-вторых, источником существенных систематических погрешносте могут быть различия в фазах модуляции в разных частях спектра и в ра ных участках пучка света, вышедшего из оптического модулятора, что был

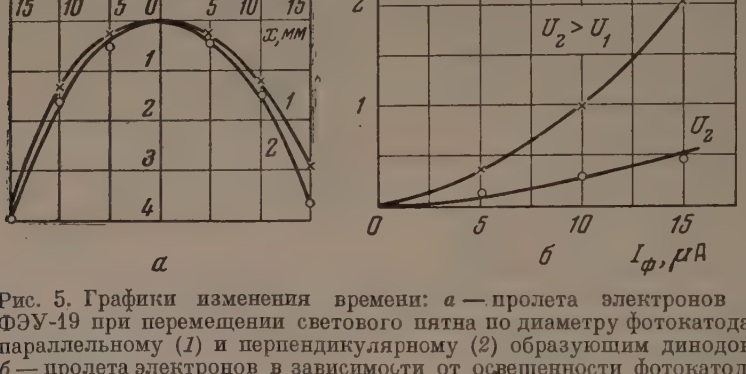


Рис. 5. Графики изменения времени: *а* — пролета электронов в ФЭУ-19 при перемещении светового пятна по диаметру фотокатода, параллельному (*1*) и перпендикулярному (*2*) образующим динодов; *б* — пролета электронов в зависимости от освещенности фотокатода (величины фототока) при разных напряжениях питания ФЭУ

обнаружено нами при работе с диффракционным модулятором*. Поэтом если при постановке рассеивателя и наблюдении флуоресценции испол зуются разные части пучка в геометрическом или спектральном смысл то возможна систематическая ошибка в определении τ порядка нескольк миллимикросекунд.

В дополнение к сказанному отметим, что различия в фазах модуляц в разных участках светового пучка изменяются с течением времени, ч дополнительно уменьшает точность измерений.

Наконец, существенные систематические погрешности могут быть св заны с работой электронноламповой части флуорометра. Наиболее сущ ственные погрешности могут быть обусловлены не отмечавшейся до с пор зависимостью времени прохождения через электронноламповую схе сигнала от его амплитуды [20]. При этом измеряемая величина τ буд зависеть от интенсивности флуоресценции. Помимо неверного определен τ, это может привести к существенным искажениям характера зависимос длительности флуоресценции от температуры, концентрации вещест растворителя или других факторов, изменяющих яркость свечения. Т кие амплитудно-фазовые погрешности обусловлены имеющимися в схе нелинейными элементами. Для того чтобы избежать амплитудно-фазов погрешностей, при постройке флуорометра должны быть приняты сов шенно особые меры, обычно не принимавшиеся при постройке других эл тронноламповых измерительных устройств. Кроме того, обязательно д жен тщательно контролироваться уровень сигналов и сигналы от люми фора и рассеивателя должны приравниваться.

Таким образом, в фазовых флуорометрах имеются источники зна тельных систематических ошибок. Оценка этих погрешностей возмож

* Более подробно характеристики диффракционного модулятора описаны в местной работе с В. А. Молчановым [21].

ли известны детали конструкции флуорометра и проведено специальное следование его работы.

Из изложенного можно заключить, что приводимые в литературе точ- сти измерений на флуорометрах следует считать завышенными. Расхож- ния в величинах приводимых значений τ для разных веществ в значи- льной степени могут быть объяснены погрешностями измерений и имев- ими место систематическими ошибками. Выбор наиболее достоверных личин τ из числа полученных разными авторами затрудняется отсут- вием сведений об уровне флюктуационных помех и трудностями в оценке зможных систематических погрешностей.

Цитированная литература

. Gaviola E., Ann. d. Phys., 81, 681 (1926); ZS. f. Phys., 42, 853 (1927).
. Duschinsky F., ZS. f. Phys., 54, 481 (1929).
. Szymanowski W., ZS. f. Phys., 95, 440, 450, 460, 466 (1935).
Brüninghaus L., C. R., 204, 118 (1937).
. Тумерман Л. А., Шимановский В. В., ДАН СССР, 15, 325 (1937).
. Birks J., Little W., Proc. Phys. Soc., 66, 921 (1953).
Mearks O., Phys. ZS., 37, 562 (1936); ZS. f. Phys., 103, 598, 685 (1938).
. Kirchhoff W., ZS. f. Phys., 116, 115 (1940).
. Тумерман Л. А., ЖЭТФ, 11, 515 (1941).
. Rau K., Optik, 5, 276 (1949).
. Галанин М. Д., Труды ФИАН, 5, 341 (1950).
. Hanle W., Kotschak O., Scharmann A., ZS. f. Naturf., 6a, 202 (1951).
Тумерман Л. А., УФН, 23, 218 (1947).
Галанин М. Д., ДАН СССР, 40, 925 (1950).
Liebson S., Bishop W., Elliot J., Phys. Rev., 80, 907 (1950).
Rohde F., ZS. f. Naturf., 8a, 156 (1953).
Bailey E., Rollefson G., J. Chem. Phys., 21, 1315 (1953).
Schmillen A., ZS. f. Phys., 135, 294 (1953).
Ravilious G., Ferrar R., Liebson S., JOSA, 44, 238 (1954).
Бонч-Бруевич А. М., Широков В. И., ЖТФ, 25, 1825 (1955).
Бонч-Бруевич А. М., Молчанов В. А., ЖТФ, 25, 1653 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

А. М. БОНЧ-БРУЕВИЧ, В. А. МОЛЧАНОВ и В. И. ШИРОКОВ

НОВЫЙ ФАЗОВЫЙ ФЛУОРОМЕТР

В конце 1954 г. был построен новый фазовый флуорометр. Разрешающа способность его фазометра при небольшом уровне флюктуационных по мех— около $2 \cdot 10^{-11}$ сек, что приблизительно на порядок превосходит ра решающие способности лучших флуорометров, описанных ранее [1—3]. С ответственно оказываются меньше погрешности измерений величины τ [4 Разрешающая способность флуорометра остается высокой при относительн большом уровне флюктуационных помех. Флуорометр обладает рядом ко структивных особенностей, облегчающих работу на нем, повышающи надежность измерений и позволяющих контролировать уровень сигнало

Общая схема флуорометра приведена на рис. 1. Оптическая часть пр бора включает источник света (лампа СВДШ-250), оптический диффракцио ный модулятор, работающий на частоте 12 MHz (с выделением боковых м ксимумов), светоделительную систему, оптическую линию переменной дл ны, приспособления для быстрой замены рассеивателя на исследуемый обр зец, а также для смены светофильтров и оптических ослабителей и, нак нец, фотоэлектронные умножители (ФЭУ). В фазометре (рис. 2) имеют два фазовых индикатора — осциллографическая трубка и спецальный фаз чувствительный мост (фазовый детектор) со стрелочным прибором, показ ния которого зависят от сдвига фаз между сигналами, действующими обоих входах фазометра. Длительность свечения определяется на основан известного соотношения

$$\tau = \frac{1}{2\pi F} \operatorname{tg} \varphi, \qquad (1)$$

где F — частота модуляции света, а φ — изменение фазы сигнала, дава мого ФЭУ в измерительном канале при помещении вместо рассивате исследуемого вещества.

При измерении угла φ используется основной индикатор — фазов детектор; осциллографическая трубка служит для подстройки и провер работы установки, а также для грубых измерений и наглядного сужден об уровне флюктуационных помех. Разрешающая способность фазово

Относительный уровень флюктуационных помех $\frac{u_ш}{U_c}$	Пороговая чувствительность установки ($\Delta\varphi_0$) и соответствующая ей относительная погрешность измерений τ при $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$ сек			
	осциллографическая трубка		фазовый детектор	
0	1°	9%	0°,1	1%
0,25	4°	35%	0°,25	2,5%
1,0	15°	130%	1°,0	9%
2,5	30°	260%	2°,5	22%

детектора выбрана равной 0°,1 (порядка имеющей место в приборе нес бильности нулевого отсчета). Применение инерционного индикатора (ф зового детектора) позволяет сохранить большую чувствительность п наличии флюктуационных помех (таблица).

На рис. 3 изображено семейство графиков $\omega\tau = f(\Delta\varphi_0, p_0)$, на которое нанесены вертикальные прямые линии, отвечающие разрешающим способностям индикаторов для разных значений отношений $\frac{U_m}{U_c}$. Пересече-

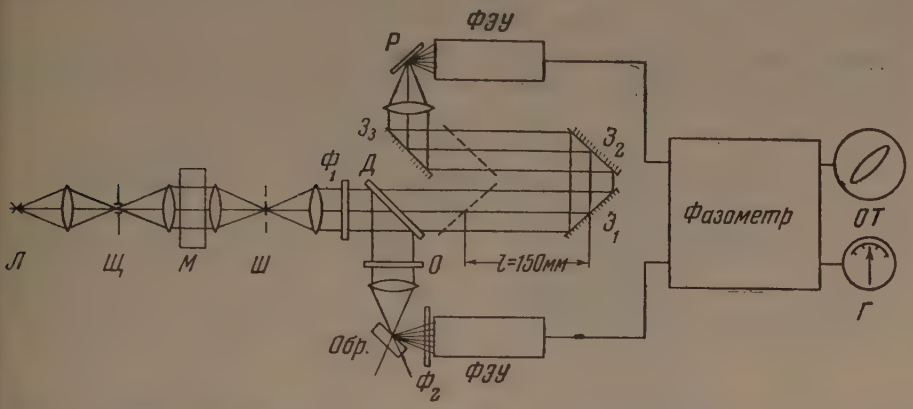


Рис. 1. Общая схема фазового флуорометра: *Л* — источник света, *Щ*, *М* и *Ш* — элементы оптического модулятора, Φ_1 и Φ_2 — светофильтры, *Д* — светоделительная пластина, *О* — нейтральный ослабитель, *Р* — рассеиватель, $З_1$ и $З_2$ — система подвижных зеркал

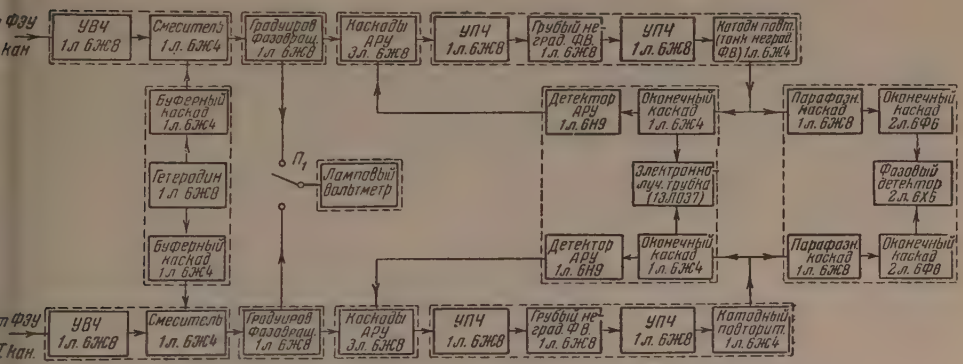


Рис. 2. Блок-схема фазометрического устройства флуорометра

ие этих прямых с соответствующими графиками определяет область значений $\omega\tau$ и τ, в пределах которых погрешность измерений не превосходит определенной величины p_0 [4].

В приборе принят ряд мер для устранения систематических ошибок измерения личины τ. Для этого сделано следующее.

1. Применено автоматическое регулирование уровня сигнала в основных усилительных трактах прибора — система АРЧ (рис. 2). В связи с этим в каждый канал фазометра включено по три реостатных низкоомных каскада с автоматическим управлением их коэффициентом усиления без внесения при этом паразитного сдвига фазы, что позволило значительно снизить амплитудно-фазовые погрешности.

2. В прибор введен ламповый вольтметр. Контроль уровня световых сигналов позволяет гарантировать отсутствие амплитудно-фазовых погрешностей в ФЭУ и правильность работы электронной части установки. Для приравнивания сигналов от рассеивателя и исследуемого вещества используются нейтральные фильтры. Благодаря принятым мерам изменение амплитуды сигналов вдвое не может привести к ошибке измеряемой величине τ более чем на 10^{-10} сек. Поэтому практически нет необходимости устанавливать равенство сигналов с большой точностью, что облегчает измерения.

3. В приборе приняты меры для правильного в геометрическом и спектральном смысле светоделения между измерительным каналом и каналом сравнения.

4. Условия освещения фотокатодов ФЭУ остаются неизменными при переходе
рассеивателя к исследуемому веществу и при изменении длины оптической линии
втором канале.

Конструкция флуорометра и схема его фазометрической части таковы, что мож
легко убедиться в правильности юстировки прибора и отсутствии паразитных эффе
тов. Только в этом случае стабильность отсчета достаточно высока и при измерени
может быть реализована максимальная чувствительность прибора.

Измерения на приборе ведутся по нуль-методу с введением известно
компенсационного сдвига фазы. Для этого в канале сравнения прибор

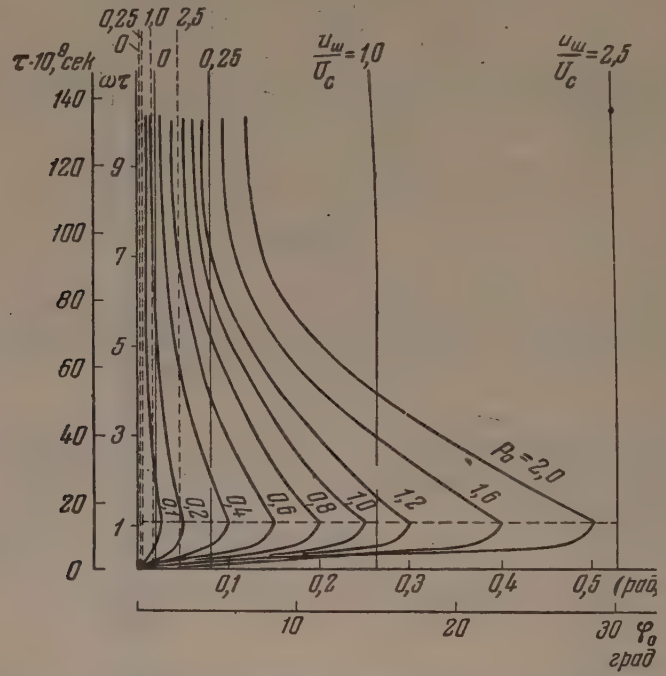


Рис. 3. Семейство графиков $\omega\tau = f(\Delta\varphi_0, P_0)$ и прямые, отвечающие разрешающим способностям фазовых индикаторов при разных уровнях флюктуационного напряжения (сплошные прямые для осциллографической трубки, пунктирные — для фазового детектора) при $F = 12$ MHz. Вторая шкала по оси ординат — значение τ при частоте модуляции $F = 12$ MHz

имеется оптическая линия длиной 30 см, позволяющая вводить встречны
сдвиг фазы от 0 до 4°,3 (рис. 1). Кроме этого, в приборе имеются электрич
ские ступенчатые фазовращатели, причем каждая ступень также рассчита
на введение встречного сдвига фазы 4°,3 (рис. 2). Комбинацией из соотве
ствующего числа ступеней электрических фазовращателей и изменение
длины линии можно плавно перекрывать диапазон от 0 до 90°, устанавл
вая необходимое значение φ с точностью, определяемой разрешающей сп
собностью фазового индикатора. Малая длина оптической линии умен
шает опасность погрешностей, связанных с изменением условий освещени
фотокатода фотоприемника в канале сравнения. Наличие же двух вид
фазовращателей — оптического и электрического — позволяет систем
тически проводить их взаимную проверку, что увеличивает надежнос
измерений.

При помощи построенного флуорометра впервые была измерена дл
тельность свечения центров окраски в ионных кристаллах. Она ок
залась порядка 10^{-8}—10^{-9} сек. Сохранение флуорометром сравнитель
высокой чувствительности при слабых сигналах позволило просл
дить концентрационные зависимости длительности свечения ряда вещест

Исследования $\tau = f(C)$ для флуоресцеина показали, что при наблюдении свечения в толстых слоях эта зависимость не монотонна (рис. 4) (характер

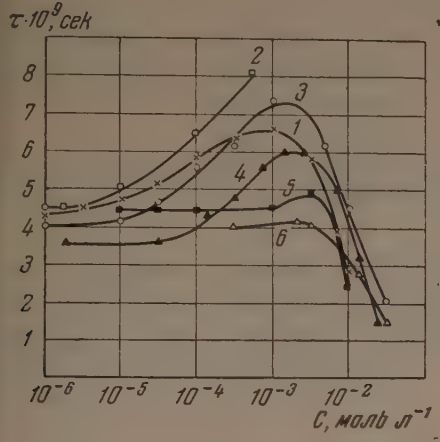


Рис. 4

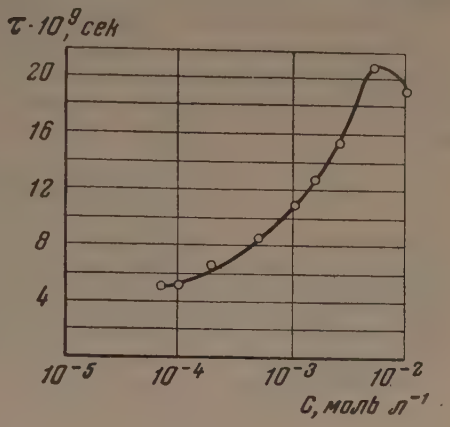


Рис. 5

Рис. 4. График зависимости $\tau = f(C)$ для щелочного раствора флуоресцеина: *1* и *5* — данные, полученные в настоящей работе (соответственно для толстого и тонкого слоя раствора); *2* — данные Бейли и Роллефсона, *3* и *4* — данные Шмиллена для толстого слоя раствора (по работе 1953 и работе 1954 гг.), *6* — данные Шмиллена для тонкого слоя раствора флуоресцеина

Рис. 5. Зависимость $\tau = f(C)$ для акридинового оранжевого

наблюдаемой нами зависимости согласуется с результатами Шмиллена [2] и Бэйли и Роллефсона [3]). Сопоставление этих результатов с ходом зависимости $\tau = f(C)$ для тонких слоев раствора флуоресцеина и некоторые другие дополнительные эксперименты, проделанные нами, свидетельствуют, что наблюдаемое возрастание величины τ до начала концентрационного тушения связано только с эффектом переопоглощения. Численные значения изменения τ показывают, что переопоглощение играет более значительную роль, чем можно было бы ожидать на основании более ранних работ [1, 5]. Исследование концентрационного хода τ для акридинового оранжевого (рис. 5) и сопоставление этих результатов со спектрами растворов позволяет заключить, что в этом случае длительность свечения существенно изменяется с образованием в растворе ассоциаций [6].

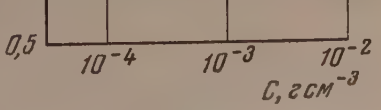


Рис. 6. Зависимость $\tau = f(C)$ для раствора тетрафенилбутадиена в ксилоле

Результаты исследования концентрационных зависимостей длительности свечения антрацена и дифенилантрацена, сополимеризованного в полистироле, и сопоставление этих данных с величинами τ для соответствующих образцов, полученных переосаждением, согласуются с представлением о том, что антрацен связывается со стирольными цепочками, а дифенилантрацен — нет*.

Большая разрешающая способность прибора позволяет исследовать в нем весьма кратковременные процессы. Среди обследованных нами веществ некоторый интерес представляет измерение длительности свечения

* Эти представления принадлежат М. В. Волькенштейну, М. М. Котону и Е. В. Ануфриевой. Люминесцирующие образцы были изготовлены М. М. Котоном.

тетрафенилбутадиена в ксилоле, которая имеет величины порядка $8 \cdot 10^{-10}$ сек, причем она практически не зависит от концентрации при изменении последней в 10 раз (рис. 6).

Проведенные на флуорометре измерения показали, что прибор обладает рядом положительных характеристик. Это позволяет надеяться на то, что при помощи его удастся провести более детальное и более широкое изучение длительности затухания флуоресценции, чем это сделано до сих пор.

Цитированная литература

1. Галанин М. Д., ДАН СССР, 40, 925 (1950).
2. Schmillen A., ZS. f. Phys., 135, 294 (1953).
3. Bailey E., Rollefson G., J. Chem. Phys., 21, 1315 (1953).
4. Бонч-Бруевич А. М., см. настоящий номер журнала, стр. 591.
5. Галанин М. Д., Труды ФИАН СССР, 5, 341 (1950).
6. Кузнецова Л. А., Свешников Б. Я., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 433 (1956).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ А. М. БОНЧ-БРУЕВИЧА И А. М. БОНЧ-БРУЕВИЧА, В. А. МОЛЧАНОВА И В. И. ШИРОКОВА

Л. А. Тумерман. Чем Вы объясняете зависимость сдвига фазы в ФЭУ от интенсивности света?

А. М. Бонч-Бруевич. Мы думаем, что это явление может быть объяснено образованием объемного заряда у некоторых электродов ФЭУ, что существенно изменяет конфигурацию электрического поля. Вследствие этого траектория движения электронов и время прохождения их через умножитель изменяются.

В Л. Левшин. Можно ли заметить на приборе отклонение от экспоненциального закона затухания?

А. М. Бонч-Бруевич. Отклонений от экспоненциального закона затухания свечения на флуорометре с фиксированной частотой модуляции обнаружить нельзя. В настоящее время мы вводим в наш прибор изменения, которые позволят работать при нескольких частотах модуляции.

Б. С. Непорент. Какого порядка время прохождения электрона через фотоумножитель?

А. М. Бонч-Бруевич. Для большинства умножителей это время — порядка нескольких единиц 10^{-8} сек. Колебания же этого времени при освещении разных точек фотокатода и разной интенсивности облучения могут составлять несколько единиц 10^{-9} сек, а в отдельных случаях доходят до 10^{-8} сек.

В. Л. Левшин, А. Н. Севченко и Л. А. Тумерман дают высокую оценку работы и указывают на необходимость ее дальнейшего развития.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Б. С. НЕПОРЕНТ и В. П. КЛОЧКОВ

ВЕТОСИЛЬНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Исследования спектров люминесценции, которые проводятся нами течение ряда лет, потребовали разработки спектрометра*, обладающего ысокой чувствительностью при точности измерений, обеспечивающей обна-ужение малых изменений в исследуемых спектрах. Высокая чувствитель-ость системы необходима в связи с тем, что в числе объектов исследова-ия были разреженные газы (давление до 10^{-2} мм Hg), возбуждение свече-ия которых производилось монохроматическим светом в областях, харак-еризуемых малыми значениями выхода (антистоксовой и далекой сток-овой). Описываемая установка осуществлена в результате постепенного овершенствования аппаратуры, применяемой нами для такого рода ис-ледований с 1946 г. [1—4]. При разработке спектрометра главное вни-ание было обращено на осуществление светосильной оптической системы, аботающей в широкой области спектра.

В описываемом варианте установки не использованы такие средства овышения чувствительности приемной системы, как охлаждение фото-ножителей, увеличение времени ответа устройства и использование фото-ножителей в режиме счетчиков квантов. Все эти возможности были ставлены как резервные.

В отличие от фотографических спектральных приборов, светосила кото-ых определяется относительным отверстием камеры, монохроматор, рас-читанный на работу с фотоэлектрическим приемником, обладает тем боль-ей эффективностью, чем больше размеры и дисперсия его призмы или ешетки и чем больше отношение высоты щели к фокусному расстоянию оллиматорных объективов. Это очевидно из выражения, которое представ-яет величину потока радиации, покидающего выходную щель монохро-атора при выделении участка сплошного спектра шириной $\Delta\lambda$:

$$\Phi_\lambda = B_\lambda \cdot S \frac{d\varphi}{d\lambda} \cdot \frac{h}{F} \cdot (\Delta\lambda)^2 \cdot t_\lambda ,$$

де B_λ — спектральная яркость источника радиации, S — рабочее сечение $d\varphi/d\lambda$ — угловая дисперсия диспергирующего элемента, h — высота дели, F — фокусное расстояние коллиматорных объективов, $\Delta\lambda$ — выде-яемый спектральный интервал и t_λ — пропускание монохроматора.

Монохроматор с большой светосилой, отвечающей сформулированным словиям, осуществлен на базе диффракционной решетки размером 50 × 120 мм, имеющей 600 штрихов на миллиметр, концентрирующей 55% адающей радиации в области максимального отражения (около 1000 mμ в ервом порядке, 500 mμ — во втором и 300 mμ — в третьем). Как по до-тупным размерам, так и по угловой дисперсии решетка представляет

* Мы полагаем, что прибор, регистрирующий распределение интенсивностей злучения по спектру и характеризуемый некоторой кривой чувствительности (в бла-оприятном случае — горизонтальной прямой), следует называть спектрометром; пектрофотометром следует называть прибор, который путем сравнения двух полей ли двух потоков радиации позволяет непосредственно получить спектральное рас-ределение той или иной оптической характеристики изучаемого объекта.

большие преимущества по сравнению с призмами [5]. Кроме этого, весьм существенно, что прибор с диффракционной решеткой может быть исполь зован в широкой области спектра.

Монохроматор был собран по схеме рис. 1. Фокусное расстояние зеркала рави 500 мм, высота щелей — 50 мм. Дисперсия монохроматора, слегка зависящая от угл поворота решетки, составляет 32 Å мм$^{-1}$ в первом порядке, 16 Å мм$^{-1}$ — во втором 11 Å мм$^{-1}$ — в третьем. Имея в виду исследова ние широких сплошных спектров, мы не стре мились к максимальному увеличению разреша ющей способности прибора — щели не сделан искривленными (как остроумно предложил делат Фасти [6]), зеркало O изготовлено с невысоко точностью. Тем не менее, прибор хорошо разреша ет во втором порядке линии, отличающиеся на 3–5 Å. Использование более точного зеркала и схем Фасти, при которой компенсируются все абер рации, кроме сферической, несомненно позволи ло бы достичь значительно лучшего разрешени даже при сравнительно большом относительном отверстии описываемого прибора (отношени диагонали решетки к фокусному расстояни объектива равно 1 : 2,5). Поворот решетки осуществляется при помощи микрометрического винта, по которому производится отсчет длин волн.

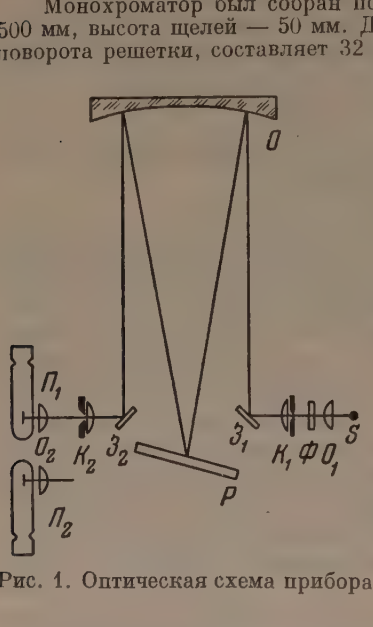


Рис. 1. Оптическая схема прибора

Освещение высоких щелей с полным запол нением светосильного прибора сопряжено некоторыми трудностями. В качестве освети тельного объектива был использован кварцевый параболоид O_1 светосилы 1 : 0,67 (D = 45 мм f = 30 мм). Светящийся объект S высотой до 15—17 мм изображается этим объективом с трех кратным увеличением на входную щель, высота которой равна 50 мм. Коллектив K_1 вме сте с зеркалом O изображает объектив O_1 в плоскости решетки P. При этом, если высота коллиматорного зеркала O равна сумме высоты решетки и высоты щели, весь световой поток, попадающий в монохроматор, проходит сквозь него без виньетирования. Апер турной диафрагмой прибора служит при этом решетка. Для уменьшения количества рассеянного света на объектив O_1 поставлена соответствующая диафрагма. Устрой ство, изображающее выходную щель монохроматора на катоде фотоумножителя $П$ совершенно симметрично по отношению к входному осветительному устройству

В приборе использованы два фотоумножителя: ФЭУ-18 с увиолевым окном (максимум чувствительности — около 360 mμ) и опытный образец оксидно-цезиевого фотоумножителя (максимум чувствительности длинно волновой полосы — около 750 mμ).

Рабочий режим фотоумножителей — напряжение питания — подби рался из соображения наивыгоднейшего отношения сигнала к шуму. За метим при этом, что фотоумножители резко различаются по уровню соб ственного шума (флюктуации темнового тока), который для ФЭУ-18 в сотни раз меньше, чем для другого фотоумножителя. Для усиления фототоков фотоумножителей использован двухкаскадный усилитель постоянного тока, собранный по балансной схеме: первый каскад на лампах 6Ж1Ж, вто рой на лампах 6П3С. Питание усилителя осуществляется от сети перемен ного тока при помощи электронного стабилизатора. Фотоумножители также питаются от электронного стабилизатора или от сухих батарей. На выходе усилителя включен микроамперметр М-91 (100μ А) и, параллельно ему, самопишущий потенциометр ЭПП-09. Максимальный коэффициент усиле ния усилительного устройства достаточен, чтобы измерительные приборы могли регистрировать собственный шум фотоумножителей. Даже при таком усилении нулевое положение приборов практически не смещается. Из со ображений простоты эксплуатации фотоумножители использовались при комнатной температуре. Время ответа системы составляло примерно 1 сек.

Градуировка спектрометра по длинам волн в области 200÷1300 mμ производилась обычным способом по видимым и ультрафиолетовым ли ниям газоразрядных ламп, наблюдаемым в различных порядках. Градуи

ровка прибора по спектральной чувствительности осуществлялась при помощи вольфрамовой ленточной лампы с кварцевым окном. Распределение излучения в спектре этой лампы может быть легко вычислено [7]. Кривая пропускания монохроматора, как и кривые чувствительности фотоумножителей, имеет селективный характер, обусловленный свойствами дифракционной решетки. Для достижения наибольшей чувствительности

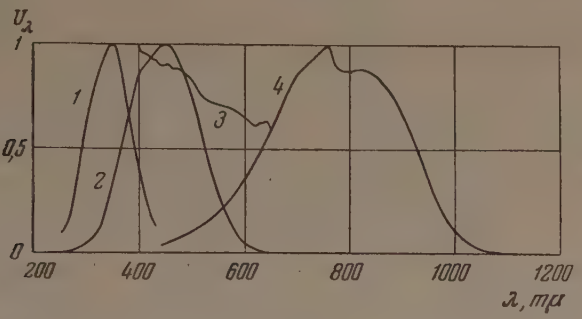


Рис. 2. Кривые относительной спектральной чувствительности спектрометра: *1* — спектр третьего порядка, фотоумножитель ФЭУ-18; *2* — спектр второго порядка, фотоумножитель ФЭУ-18; *3* — спектр второго порядка, оксидно-цезиевый фотоумножитель; *4* — спектр первого порядка, оксидно-цезиевый фотоумножитель

во всем рабочем интервале длин волн прибор в различных участках спектра градуировался в различных порядках диффракции, выбранных таким образом, чтобы в каждом участке спектра отражение от решетки было по возможности наибольшим. Каждый из фотоумножителей используется при

Относительная спектральная чувствительность установки

Фотоумножитель	Порядок диффракции	λ_{max}, mμ	Относительная чувствительность
Опытный образец (оксидно-цезиевый)	2	394	1
То же	1	754	2,1
ФЭУ-18	3	347	250
ФЭУ-18	2	450	300

этом для регистрации в двух порядках. Перекрытие спектров разных порядков и мешающее действие рассеянного света исключалось применением стеклянных светофильтров Ф с хорошо известной областью пропускания. Это особенно существенно при градуировке в ультрафиолетовой области спектра. Градуировка производилась при различных температурах ленточной лампы и с различными наборами светофильтров. При этом полученные результаты хорошо согласовались между собой. Результаты градуировки приведены на рис. 2. Относительные значения энергетической чувствительности установки при приблизительно одинаковом уровне шума характеризуются данными таблицы, в которой для точек, отвечающих максимумам кривых рис. 2, приведены обратные значения энергии, вызывающие одинаковый ответ системы.

Некоторые из сплошных спектров люминесценции, опубликованные в наших последних работах [4], получены на описанной установке. На рис. 3

и 4 приведены образцы записи спектров люминесценции паров бензол при комнатной температуре и раствора фталоцианина магния в ацетоне

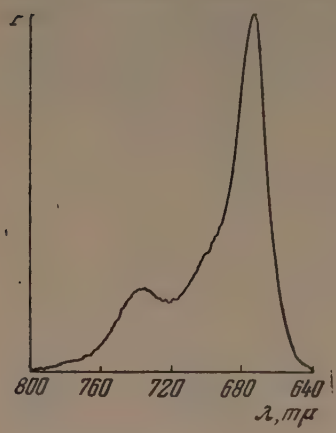


Рис. 3

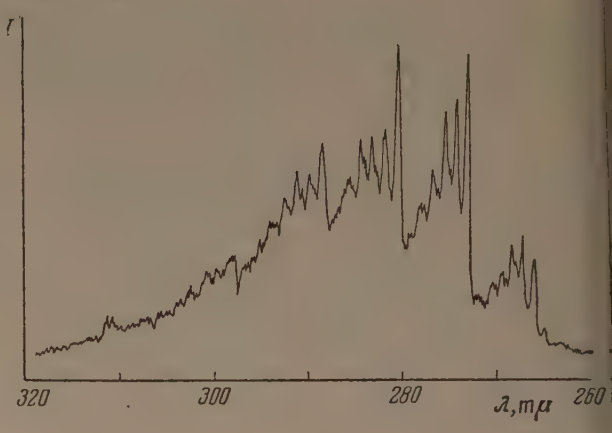


Рис. 4

Рис. 3. Запись спектра люминесценции паров бензола

Рис. 4. Запись спектра люминесценции раствора фталоцианина магния в ацетоне

Длительная эксплуатация установки показала устойчивость ее работы и хорошую воспроизводимость результатов измерений.

Цитированная литература

1. Непорент Б. С., ЖФХ, 21, 1111 (1947).
2. Непорент Б. С., ЖЭТФ, 21, 172 (1951).
3. Непорент Б. С., Зелинский В. В., Клочков В. П., ДАН СССР, 92, 927 (1953).
4. Непорент Б. С., Борисевич Н. А., ДАН СССР, 94, 447 (1954).
5. Абрамсон И. С., Мандельштам С. Л., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 635 (1954).
6. Fastie W. G., JOSA, 42, 641 (1952).
7. Мейер А., Зейтц Э., Ультрафиолетовое излучение.— ИЛ, М., 1952.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Б. С. НЕПОРЕНТА и В. П. КЛОЧКОВА

Л. А. Тумерман. Применялось ли усиление на переменном токе с модуляцией света? Не следует ли использовать умножители как счетчики фотонов?

В. Л. Левшин. Целесообразно поставить вопрос о промышленном производстве серии приборов такого рода.

Б. С. Непорент. Конструкция прибора достаточно проста. Своими силами не может быть сделана лишь диффракционная решетка. Дальнейшее улучшение приемно-усилительной части и, в частности, переход к работе умножителей в режиме счетчиков обещает, по нашим опытам, возможности повышения чувствительности установки. Усилитель переменного тока в наших условиях не обладал преимуществами.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. И. ШИРОКОВ

СТАБИЛИЗАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ГАЗОРАЗРЯДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Газоразрядные лампы — самый распространенный источник возбуждения люминесценции. При измерении спектров люминесценции, выходов люминесценции и т. д. удобно располагать стабильным источником возбуждения. Стабилизовать световой поток можно различными способами. Первый, косвенный, способ — стабилизация напряжения или тока питания источника излучения. Для стабилизации светового потока от лампы накаливания безразлично, что стабилизовать — ток или напряжение, так как они связаны почти линейной зависимостью. Иначе обстоит дело с газоразрядными лампами, для рабочего режима которых, как это следует из их вольт-амперных характеристик, небольшому изменению напряжения соответствует значительное изменение тока. Очевидно, что в этом случае для получения одной и той же стабильности режима лампы напряжение надо поддерживать с большей точностью, чем ток. Поэтому стабилизаторы для газоразрядных ламп строятся, как стабилизаторы тока, а не напряжения. Такой стабилизатор ничем не отличается от стабилизаторов тока, используемых для других целей. Построенный по этому принципу стабилизатор светового потока для ртутной лампы описан в [1]. Так же построен стабилизатор для водородной лампы в спектрофотометре СФ-4. Но такая стабилизация дает хорошие результаты лишь в том случае, когда изменение режима питания является единственной причиной нестабильности светового потока. Последнее справедливо для ламп накаливания, но не для газоразрядных ламп. Известно, например, что при работе ртутной лампы сверхвысокого давления наблюдается перемещение светящегося шнура относительно электродов, не связанное с изменением напряжения питания. Если шнур проектируется на входную щель оптического прибора, то его перемещение приводит к изменению освещенности щели и, следовательно, к изменению величины светового потока, проходящего через щель. Известно также, что не все экземпляры водородных ламп, предназначенных для работы со спектрофотометром СФ-4, работают одинаково стабильно с одним и тем же стабилизатором тока, т. е. и в этом случае есть причины нестабильности «внутрилампового» происхождения.

Из сказанного следует, что при использовании газоразрядных ламп правильнее стабилизовать не режим питания, а непосредственно световой поток. Особенно большие преимущества такая стабилизация дает в установках, в которых необходимо стабилизовать световой поток за входной щелью прибора, на которую сфокусирован светящийся шнур источника. Такой стабилизатор описан в [2], но не для газоразрядной лампы, а для лампы накаливания. Его применение было вызвано необходимостью устранить нестабильность за счет потемнения баллона и распыления нити за время измерения. В [3] описан аналогичный стабилизатор для ртутной лампы в светокопировальной установке. Но в установке отсутствует входная щель, и, повидимому, непосредственная стабилизация не дает большого преимущества перед стабилизацией режима питания.

Нами был построен стабилизатор для ртутной лампы СВДШ-250, питаемой от сети постоянного тока 110 V с непосредственной стабилизацией светового потока за входной щелью.

Скелетная схема стабилизатора приведена на рис. 1. Параллельно ртутной лампе включена электронная лампа (будем называть ее регулирующей лампой), выполняющая роль автоматически действующего шунта. При изменении напряжения на сетке ре-

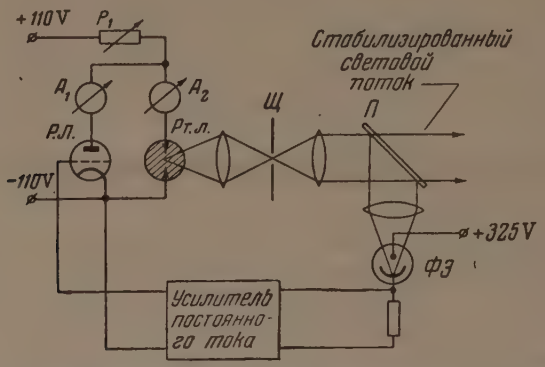


Рис. 1. Принципиальная схема стабилизатора с непосредственной стабилизацией светового потока

гулирующей лампы меняется ее сопротивление, а вместе с ним и ток через ртутную лампу. Часть светового потока, используемого для измерений, отражается от прозрачной пластинки П, помещенной за входной щелью прибора, и попадает на вспомогательный фотоэлемент ФЭ. Напряжение, снимаемое с его нагрузочного сопротивления, усиливается усилителем постоянного тока и подается на сетку регулирующей лампы. Усилитель построен так, что при увеличении светового потока напряжение на сетке регулирующей лампы растет; при этом ее сопротивление падает, а следовательно, уменьшается и ток через ртутную лампу. Последнее препятствует изменению величины светового потока независимо от причины, его вызвавшей.

Такой стабилизатор можно назвать стабилизатором с отрицательной обратной связью по свету. Его работа не сводится к стабилизации режима питания лампы: при перемещении светящегося шнура освещенность щели восстанавливается как раз изменением режима питания.

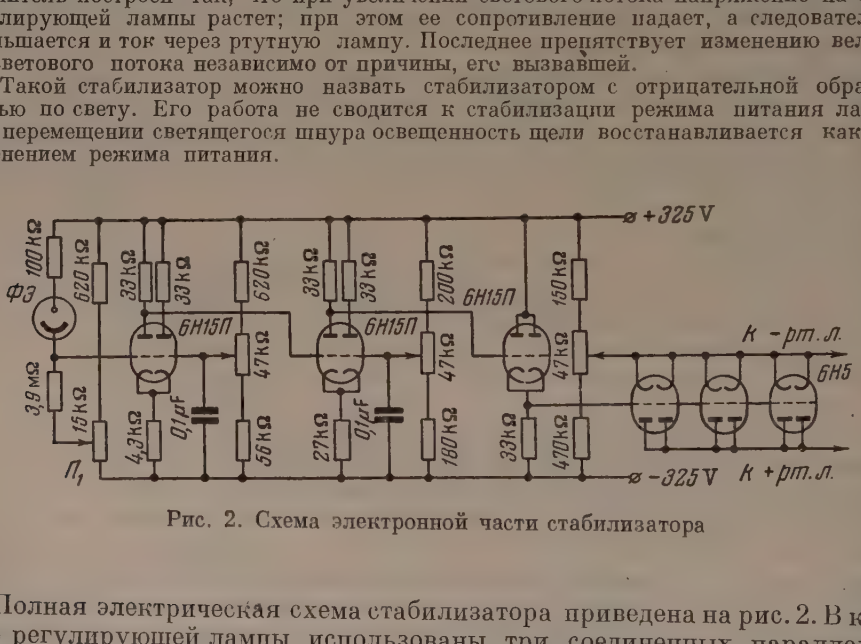
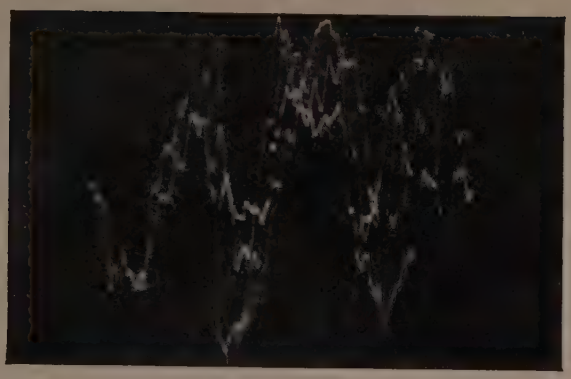


Рис. 2. Схема электронной части стабилизатора

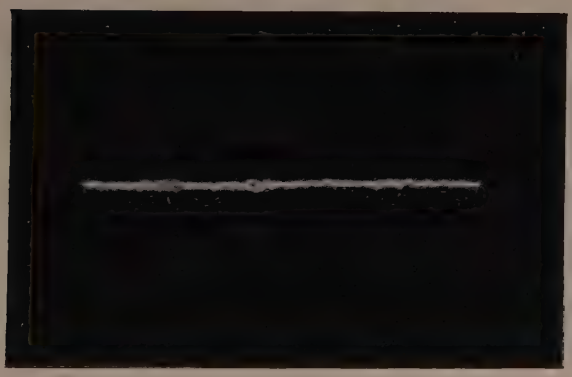
Полная электрическая схема стабилизатора приведена на рис. 2. В качестве регулирующей лампы использованы три соединенных параллельно двойных триода 6Н5С. Усилитель содержит два катодно-связанных каскада усиления напряжения и катодный повторитель, построенные на двойных триодах 6Н15П. Для питания анодов усилителя используется типовой электронный стабилизатор напряжения, а для питания накалов — феррорезонансный стабилизатор.

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость величины светового потока I в относительных единицах от напряжения U_c сети, питающей лампу без стабилизации (кривая *а*) и со стабилизацией (кривая *б*). В пределах области стабилизации изменение напряжения сети на 10 V сопровождается изменением величины светового потока всего на 0,3%. Коэффициент

К докладу В. И. Широкова



а



б

Рис. 4. Осциллограммы переменной составляющей светового потока: *а* — без стабилизации, *б* — со стабилизацией

стабилизации, определенный как отношение крутизны кривой *б* к крутизне кривой *а*, равен 85. Ширина области стабилизации определяется максимальным током, который могут пропустить регулирующие лампы (1,4 А для трех ламп 6Н5С).

Стабилизатор значительно уменьшает величину переменной составляющей светового потока. На рис. 4 приведены осциллограммы переменной составляющей без стабилизации (*а*) и со стабилизацией (*б*). Из сравнения осциллограмм видно, что переменная составляющая уменьшается по меньшей мере в 50 раз. Порядок включения ртутной лампы со стабилизатором следующий. Потенциометр $П_1$ (рис. 2) ставится в крайнее нижнее положение (регулирующие лампы заперты) и ртутная лампа запускается, как обычно. После того как лампа разгорится, при помощи потенциометра $П_1$ по амперметру A_1 (рис. 1) устанавливается нормальный ток через регулирующую лампу, соответствующий середине области стабилизации (0,7 А); одновременно реостатом P_1 поддерживается нормальный ток через ртутную лампу. Если после выключения установки ширина щели не изменялась и не изменялось положение потенциометра $П_1$, то при последующем включении производить регулировку не требуется: величина светового потока с точностью до 0,5% будет совпадать с его величиной до выключения (независимо от положения реостата P_1).

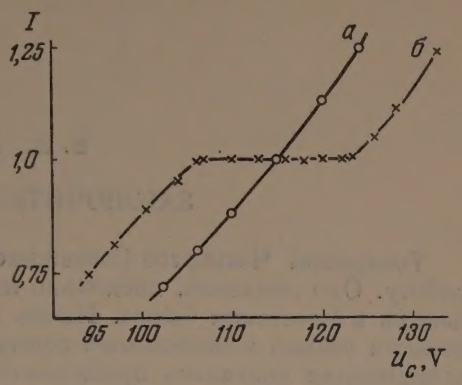


Рис. 3. Кривые зависимости величины светового потока I от напряжения сети U_c: *а* — без стабилизации, *б* — со стабилизацией

В заключение остановимся еще на одной детали, относящейся к эксплуатации стабилизатора. При использовании стабилизатора такого типа не безразлично, где ставить светофильтр — до светоделительной пластинки или после нее. Если светофильтр стоит после светоделителя, то стабилизуется полный световой поток, прошедший через щель, а не тот спектральный участок его, который используется для измерений. А так как стабилизатор не стабилизует режим питания лампы, то из постоянства величины полного светового потока еще не следует постоянство его спектрального состава. Поэтому правильнее было бы ставить светофильтр до светоделителя. Но это несколько усложняет работу со стабилизатором, так как возникает небходимость производить регулировку стабилизатора (при помощи потенциометра $П_1$) при замене одного фильтра другим. Для того чтобы установить, насколько сильно ухудшается стабилизация при постановке фильтра после светоделителя, проверялась стабильность светового потока, прошедшего через фильтр УФС-2, когда перед вспомогательным фотоэлементом стоял фильтр ЖС-4. В этом случае можно было ожидать ухудшения стабилизации при перескоках светящегося шнура. Скачки имитировались перекрыванием части щели. Заметного нарушения стабильности обнаружено не было. Следовательно, можно ставить светофильтр и после светоделителя.

Цитированная литература

1. Potter E. V., Scott A., Rev. Sc. Instr., 18, *10* (1947).
2. Chance B., Electronics, 13, 24 (1940).
3. Маркус Д., Целюф В., Техническое применение электронноламповых схем.—ИЛ., М., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. Л. ЛЕВШИН

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Товарищи! Четвертое Совещание по люминесценции закончило свою работу. Оно показало, насколько широко развились работы по люминесценции в Советском Союзе. Мысль организационного комитета о необходимости созыва специального совещания по вопросам молекулярной люминесценции оказалась правильной. В течение пяти дней напряженной работы мы заслушали свыше пятидесяти докладов, посвященных вопросам молекулярной люминесценции. Вопросы теоретического порядка относились главным образом к исследованию центров свечения, процессов внутримолекулярного перехода энергии, изучению оптических свойств молекул в связи с их строением, в частности — причин развития длительного свечения; большое внимание было уделено рассмотрению взаимодействия люминесцентных молекул с окружающей средой, межмолекулярному переносу энергии и, в связи с этим, влиянию агрегатного состояния вещества на оптические свойства молекул.

Совещание подробно обсудило вопрос о развитии новых методов и создании аппаратуры для люминесцентных исследований как для научных исследований, так и для целей практического люминесцентного анализа.

Совещание показало также большое значение применения люминесценции в различных отраслях народного хозяйства, в частности в сельском хозяйстве, геологии, технике, биологии и медицине.

Вместе с тем выявились и очередные задачи дальнейшего развития работ по молекулярной люминесценции.

Особое внимание, которое было в последнее время обращено на развитие люминесценции кристаллофосфóров, затормозило в некоторой степени развитие работ по молекулярной люминесценции. Наметилось отставание в этой области, бывшей ранее в СССР передовой, по сравнению с зарубежными странами. Принимая во внимание важность работ по молекулярной люминесценции для изучения вопросов молекулярной энергетики и структуры молекул, нам следует принять меры к быстрейшей ликвидации этого отставания.

Совершенно недостаточен масштаб проводимых в СССР исследований по сцинтилляционной люминесценции (столь необходимых для изучения различных ядерных процессов), получивших за рубежом очень большое развитие. Недостаточно внедрение методов люминесцентного анализа, плодотворность применения которого в отдельных областях науки и техники была продемонстрирована в заслушанных нами докладах. Несомненно, что распространение этих методов на другие области науки и техники будет столь же плодотворным. В частности, следует пожалеть, что не нашли еще достаточного применения и мало доступны некоторые простые аппараты, разработанные нашими учеными.

Следует также пожелать более интенсивной разработки новых методов люминесцентного анализа: люминесцентного анализа при помощи длительного свечения молекул, применения метода поляризационных спектров и др. В заключение я позволю себе от лица всех собравшихся принести благодарность нашим хозяевам, действительным членам АН БССР А. Н. Севченко и Б. И. Степанову за их труд по организации данного Совещания.

Материалы V Всесоюзного совещания по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов

(Ленинград, 23—29 июня 1955 г.)

Заказ 470